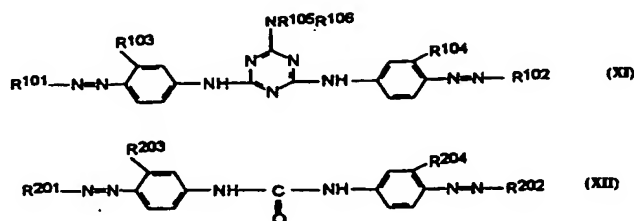




(51) 国際特許分類6 C09D 11/00, C09B 35/34, 35/26, 29/30, 33/10, 47/24		A1	(11) 国際公開番号 WO97/16496
			(43) 国際公開日 1997年5月9日(09.05.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03228		(72) 発明者：および	
(22) 国際出願日 1996年11月5日(05.11.96)		(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）	
(30) 優先権データ		林 広子(HAYASHI, Hiroko)[JP/JP]	
特願平7/286290	1995年11月2日(02.11.95)	JP	吉池悦子(YOSHIKE, Etsuko)[JP/JP]
特願平7/286291	1995年11月2日(02.11.95)	JP	金谷美春(KANAYA, Miharu)[JP/JP]
特願平7/286292	1995年11月2日(02.11.95)	JP	小池佳之(KOIKE, Yoshiyuki)[JP/JP]
特願平7/286293	1995年11月2日(02.11.95)	JP	黄木康弘(OUKI, Yasuhiro)[JP/JP]
特願平7/301729	1995年11月20日(20.11.95)	JP	大渡章夫(OWATARI, Akio)[JP/JP]
特願平7/339754	1995年12月26日(26.12.95)	JP	〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号
特願平8/7219	1996年1月19日(19.01.96)	JP	セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)	
		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: COLOR INK SET FOR INK-JET RECORDING

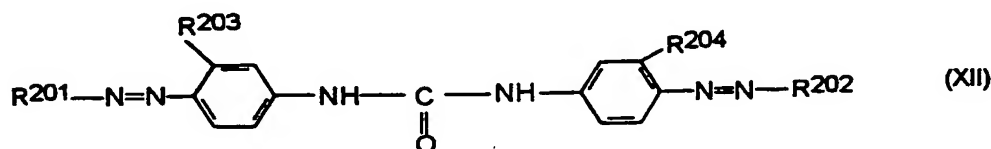
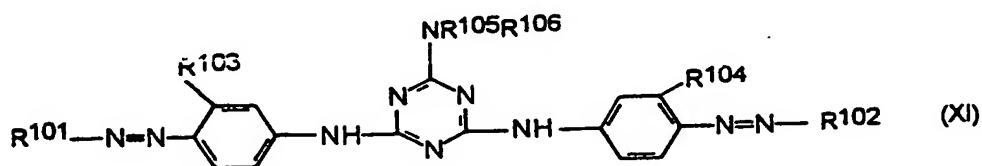
(54) 発明の名称 インクジェット記録用カラーインクセット



(57) Abstract

A yellow ink composition and a magenta ink composition which satisfy the characteristics necessary as the ink for color ink-jet recording, particularly the resistance to the clogging of nozzles, and can realize printed images excellent in tone, water resistance, shelf stability and light resistance; and a color ink set comprising these ink compositions, a specific cyan ink composition, and a specific black ink. This ink set is based on a yellow ink composition containing a mixture comprising a dye of general formula (XI) and a dye of general formula (XII) (wherein R¹⁰¹ and R¹⁰² are each phenyl or naphthyl substituted with hydroxyl, -SO₃M or -COOM; R¹⁰³ and R¹⁰⁴ are each hydrogen, alkyl or methoxyl; R¹⁰⁵ and R¹⁰⁶ are each hydrogen, hydroxyl or C₂H₄OH; R²⁰¹ or R²⁰² is phenyl or naphthyl substituted with hydroxyl, -SO₃M or COOM; and R²⁰³ or R²⁰⁴ is hydrogen, alkyl or methoxy).

良好な特性、特にノズルの目詰まりを生じにくいなどのカラーインクジェット記録用インクとして要求特性を満足し、色調、耐水性、保存性、耐光性に優れる印刷画像を実現できるイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物ならびにそれらインク組成物と、特定のシアンインク組成物および特定のブラックインクとを組み合わせたカラーインクセットが開示されている。カラーインクセットは、下記の式 (XI) の染料および式 (XII) の染料を組み合わせて含んでなるイエローインク組成物を基本とする。



(式中、 R^{101} および R^{102} は、水酸基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、または $-\text{COOM}$ で置換されたフェニルまたはナフチルを表し、 R^{103} および R^{104} は、水素原子、アルキル、またはメトキシを表し、 R^{105} および R^{106} は、水素原子、水酸基、または $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 基を表し、 R^{201} または R^{202} は、水酸基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、または $-\text{COOM}$ で置換されたフェニルまたはナフチルを表し、 R^{203} または R^{204} は、水素原子、アルキル、またはメトキシを表す)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	VI	ヴィエトナム共和国	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

インクジェット記録用カラーインクセット

[発 明 の 背 景]

発明の分野

本発明は、カラーインク組成物、特にインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インク組成物を用いたカラー画像の形成、とりわけインクジェット記録方法を用いたカラー画像の形成する場合、少なくともマゼンタインク、イエローインク、およびシアンインクを用いるのが一般的である。それぞれのインクは、保存によって組成や物性が変化しないこと、ノズルの目詰まりを起こさないこと、粘度、表面張力等の物性値が適当であること、光学濃度が高く、鮮明な色調及び画像を与えること、耐水耐光性等の堅牢性に優れていること、臭気のないこと、安全性であることなどの性能が要求されている。

これらの性能は水溶性染料を水、または水と水溶性溶媒との混合系である水性インクを用いる事により多くの特性が満足されている。

しかしながら、色調、耐水性、耐光性といった性能は染料に左右されるところが大きく、従来より様々な検討がされてきた。

例えば、イエロー系の染料としては、水溶性の高いC. I. アシッドイエロー17、23等が知られている。これらの染料は水溶性が高いことから、ノズル目詰まりは生じにくいものの、耐水性、耐光性の点で問題を残していた。

特開昭59-96967号公報では耐光性の良好なC. I. ダイレクトイエロー86、100、142の利用が開示されている。しかし、本発明者等の知る限

りでは、これらの染料を用いた場合ノズルの目詰まりを生じるおそれがあり、更に鮮明な色調が得難い場合があった。また、特開昭63-306075号公報および特開昭63-28690号公報には、本発明において利用されている染料の1つである式(XII)で表されるイエロー染料を用いたカラー画像の形成が開示されており、良好なカラー画像が得られるとされている。しかし、本発明者等の実験によれば、目詰まりの防止、および鮮明な色調の実現において改善の余地を残すものであった。また、それを用いた印刷物の保存性においても改善の余地を残すものであった。具体的には、コート層を有しているインクジェット専用紙の場合、環境の湿度によっては染料がにじみ出し、画像がぼやけてくる現象が観察された。

また、マゼンタインク組成物に関しては、印刷物の劣化の多くはマゼンタに起因するものであることが指摘されていた。すなわち、マゼンタインク組成物が、イエローインク組成物、シアンインク組成物、ブラックインク組成物に比べ、退色が著しいため、印刷物の色調が変化してしまうことが観察された。また、印刷物を湿度の高い環境に放置するとマゼンタのにじみが発生して品質を損なうことも観察された。

さらに、複数のインク組成物を用いるカラー印刷にあっては、それを構成するインク組成物全てに一定の特性が要求される。ひとつのインク組成物がある特性において劣るものであると、それは画像全体の品位を損なう結果となる。

また、カラー画像を形成する方法の中には、イエロー、マゼンタ、およびシアンインク組成物の三色を用いてこれらのインクを重ねて打つことによりレッド、グリーン、ブルーを実現する方法がある。なお、ここで、ブラックについては、イエロー、マゼンタ、およびシアンインク組成物の全てを重ねて印字することで形成する方法と、ブラックインクを単独で用意する方法がある。このようなカラー画像の形成法においては、それぞれのインク組成物が単独で良好な色調を有す

ることに加えて、重ね打ちされた場合に良好な色調を実現することが要求される。

さらに、記録媒体としてコート層を有する専用紙のみならず、普通紙においても良好な印刷画像、とりわけ耐水性に優れた、良好な色調の印刷画像を実現できるインク組成物が望まれてるといえる。

[発 明 の 概 要]

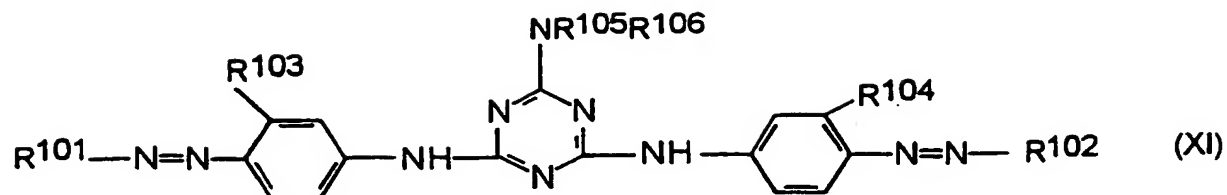
従って、本発明は、良好なカラー印刷画像、とりわけ良好な色再現性を有する画像およびブリードのない画像、を実現するカラーインクセットの提供をその目的としている。

また、本発明は、前記のカラーインクセットに用いられ、かつ単独でも良好なインク特性を有するイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物の提供をその目的としている。特に、カラーインクジェット記録用インクとして要求特性を満足するインク組成物、とりわけノズルの目詰まりを生じにくく、色調、耐水性、保存性、耐光性に優れる印刷画像を実現できるイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物の提供をその目的としている。

そして、本発明によるカラーインクセットは、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物を含んでなるインクセットであって、

イエローインク組成物が、染料として、式 (XI) で表される染料および式 (XI I) で表される染料を含んでなるものであり、かつ

マゼンタインク組成物が、染料として、式 (XIII) で表される染料、式 (XIV) で表される染料、C. I. リアクティブレッド147、およびC. I. リアクティブレッド180からなる群から選択される少なくとも一種を含んでなる、インク組成物。



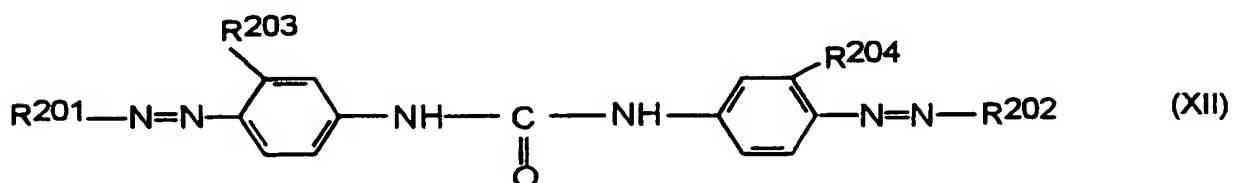
(式中、

R^{101} および R^{102} は、独立してそれぞれ水酸基、 $-SO_3 M$ 、および $-COOM$ からなる群から選択される置換基で置換されたフェニルまたはナフチルを表し、

R^{103} および R^{104} は、独立してそれぞれ水素原子、アルキル、またはメトキシを表し、

R^{105} および R^{106} は、独立してそれぞれ水素原子、水酸基、または C_2H_4OH 基を表し、

M はアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)

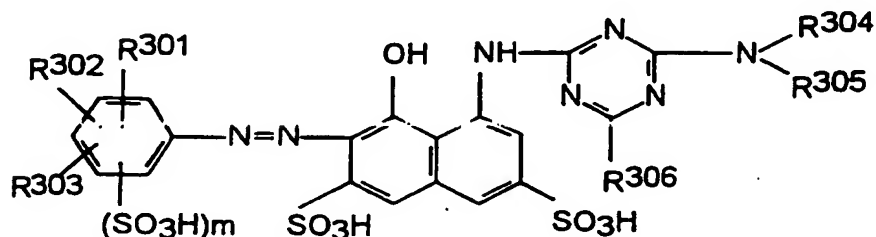


(式中、

R^{201} または R^{202} は、独立してそれぞれ水酸基、 $-SO_3 M$ 、および $-COOM$ からなる群から選択される置換基で置換されたフェニルまたはナフチルを表

し、

R^{201} または R^{202} は、水素原子、アルキル、またはメトキシを表し、
 M はアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)



(XIII)

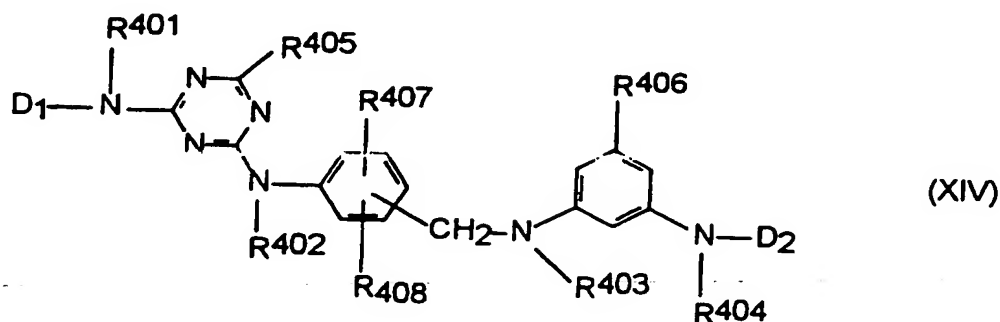
(式中、

R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} はそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の C_{1-9} アルキル、 C_{1-9} アルコキシ、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル、置換もしくは非置換のカルバモイル、置換もしくは非置換のスルファモイル、置換もしくは非置換のアミノ、ニトロ、基- SO_2-R^{307} (ここで、 R^{307} はエステル形成基、置換旗は非置換の C_{1-9} アルキル、または置換または非置換の C_{6-15} アリールを表す)、基- $COOM$ (ここで、 M は水素原子、またはアルカリ金属、アンモニア、もしくはアミン類由来のカチオン種を表す)、または基- COR^{308} (ここで、 R^{308} はエステル形成基を表す) を表し、
 m は 0、1、または 2 を表し、

R^{304} および R^{305} はそれぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の C_{1-18} アルキル、置換もしくは非置換の C_{2-18} アルケニル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキル、置換もしくは非置換のアリサイクリック基、または置換もしくは非置換のヘテロサイクリック基を表し、

R^{306} は基- $NR^{309}R^{310}$ (ここで、 R^{309} および R^{310} は、独立してそれ

ぞれ水素原子、置換または非置換の C_{1-18} アルキルまたは置換または非置換のアリールを表す) または基 $-OR^{311}$ (ここで、 R^{311} は R^{304} と同義である) を表す)



(式中、

D^1 および D^2 は、独立してそれぞれアゾ系の発色団を表し、

R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、および R^{404} はそれぞれ独立して水素原子、または置換または非置換のアルキルを表し、

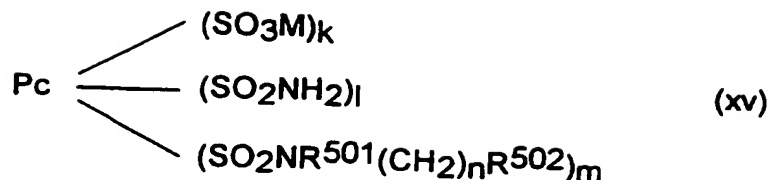
R^{405} および R^{406} は、独立してそれぞれ水酸基またはアミノ基を表し、

R^{407} および R^{408} は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、ニトロ、カルボキシル、またはスルホン基を表し、

Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインクセットは、シアンインク組成物として、フタロシアニン系染料または C. I. Direct Blue 199 を着色剤として含有してなるインク組成物を含む。

更に本発明の好ましい態様によれば、シアンインク組成物が、着色剤として下記の式 (XV) で表される染料を含んでなるインク組成物である。



(式中、

Pcは、中心原子として、Cu、Fe、Co、またはNiのいずれかを配位したフタロシアニン基を表し、

R⁵⁰¹ は水素原子、または置換または非置換のアルキルを表し、

R⁵⁰² は、水酸基、COOH、置換フェニル、またはNR⁵⁰³ R⁵⁰⁴ を表し、ここで、R⁵⁰³ は水素原子または置換アルキルを表し、R⁵⁰⁴ は置換アルキルまたは置換フェニルを表し、

Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表し、

kおよびlは独立してそれぞれ0～1であり、

mは1～4であるが、

但し $2 \leq k + l + m \leq 4$ であり、

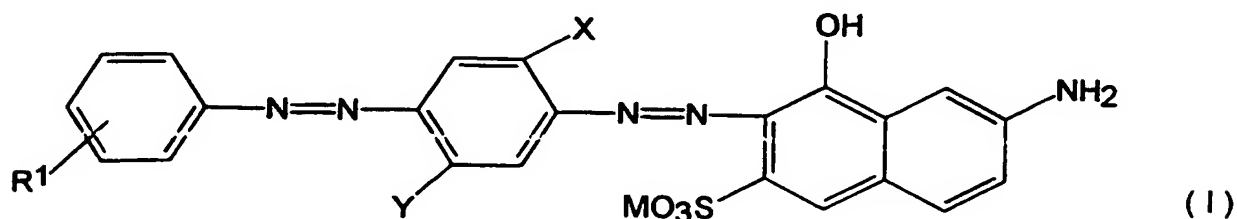
nは0～15の整数であるが、但しR⁵⁰² が水酸基を表す場合、nは5～15の整数を示す。)

更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインクセットは、ブラックインク組成物として、次の三つのいずれかのブラックインク組成物を含む。

その第一の態様のブラックインク組成物は、第一の染料群と第二の染料群とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物であって、

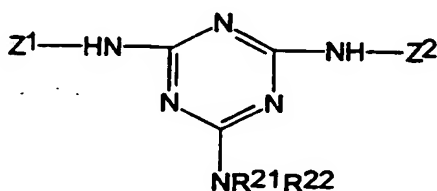
第一の染料群が、下記の式(I)で表される染料であって、R¹ がアゾ基に対してm-位のPO(OM)₂を表す染料と、R¹ がアゾ基に対してm-位のCOOMを表す染料とを含んでなり、

第二の染料群が、下記の式 (II) で表される染料および／または下記の式 (II I) で表される染料からなるものであるインク組成物を更に含んでなるものである。



[式中、

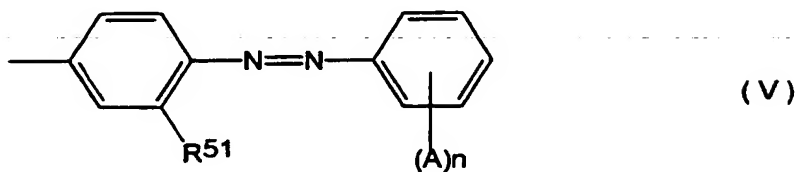
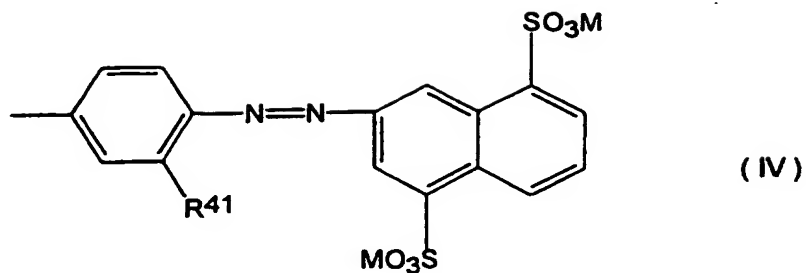
R^1 は $-PO(OM)_2$ または $-COOM$ を表し、 X および Y は独立してそれぞれ C_{1-4} アルコキシを表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アンモニア、および有機アミン類からなる群から選択される基の陽イオンを表す。]



[式中、

R^{21} および R^{22} は独立してそれぞれ水素原子または $-C_2H_4OH$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は、独立してそれぞれ下記式 (IV) または式 (V)

で表される基を表す：

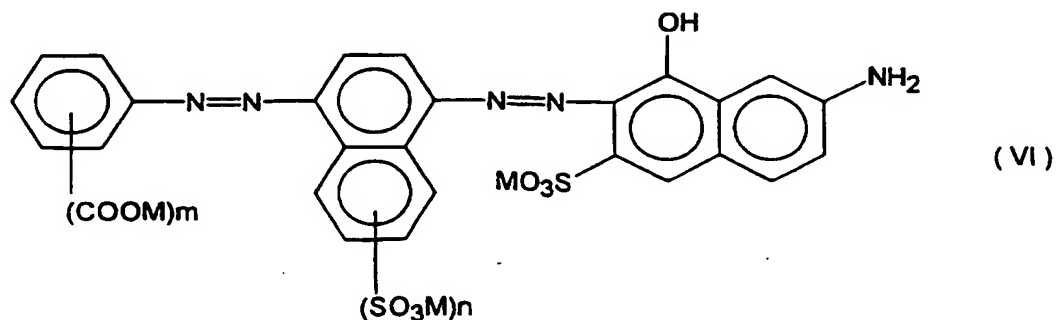


[式中、

R^{41} および R^{51} は独立してそれぞれ水素原子、 C_{1-4} アルキル、または C_{1-4} アルコキシを表し、 A は $-SO_3 M$ または $-COOM$ を表し、 M は上で定義したものと同義であり、 n は1または2である。)]

また、第二の態様のブラックインク組成物は、

上記式 (I) で表される染料であって、 R^1 がアゾ基に対して m -位の $PO(OM)_2$ または $COOM$ を表す染料と、下記の式 (VI) で表される染料とを含んでなるインク組成物を更に含んでなるものである。



[式中、

Mは上で定義したものと同義であり、

mは1または2を表し、

nは0または1を表す。]

更に、第三の態様のブラックインク組成物は、

染料群Aと染料群Bとを少なくとも含んでなるブラックインク組成物であって、染料群Aが、上記式(I)で表される染料と、上記式(VI)で表される染料とを含んでなり、

染料群Bが、上記第一の態様のブラックインク組成物において定義された第二の染料群であるものである。

[発明の具体的説明]

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、記録計、ペンプロッター等のその他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。インクジェット記録方式としては、圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法、熱エネルギーを利用する方法、その他知られているまたは将来知られるであろうインクジェット記録方法において用いることができる。また、本発明によるインク組成物は、印刷の後、適当な熱定着手段（例えば、熱風、加熱ロール・板、赤外線など）によって乾燥、定着されても良い。

また、本明細書においてカラー印刷、特にカラーインクジェット記録方法とは、複数のインク組成物によってカラー画像を実現する印字方法を意味し、具体的には、マゼンタインク組成物と、イエローインク組成物、およびシアンインク組成物を組み合わせたインクセットを用いて、マゼンタ、イエロー、およびシアンの

3色を印刷し、さらにそれら3色のうちいずれか2色を重ねて印刷してレッド、グリーン、およびブルーを形成し、さらには3色を重ねるかまたは別にブラックインクを用いてブラックを形成するという記録方法を意味する。

イエローインク組成物

本発明によるイエローインク組成物は、染料として、前記式 (XI) で表される染料および式 (XII) で表される染料を含んでなる。この二つの染料を併せて利用することにより、鮮明なイエローを実現でき、かつ耐光性および耐水性の優れた画像を実現するインク組成物が提供される。更に、これら染料が併用されたインク組成物はインクジェット記録方法に用いられた場合、ノズルの目詰まりが有効に防止される。さらに、これら染料が併用されたインク組成物によって印刷された画像は、保存中安定であり、環境の湿度によって印刷画像において染料がにじみ、画像がぼやけることはない。

それぞれの染料の添加量は上記本発明の目的が達成される範囲で適宜決定されてよいが、例えば0.3～2.0重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～1.5重量%程度である。また、本発明にあつては、上記式 (XI) で表される染料および式 (XII) で表される染料として、それぞれの式で表される染料を二種以上含んだ混合物として利用されてもよい。

前記式 (XI) において、 R^{101} および R^{102} が表すフェニルまたはナフチル上の一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては、水酸基、 SO_3M 、および $COOM$ (ここで、 M は後記するものと同義である) が挙げられる。

また、 R^{103} および R^{104} が表すアルキルおよびアルコキシは、例えば炭素数1～4、好ましくは炭素数1～2、のアルキルおよびアルコキシである。

また、式 (XI) において、 M が表すアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。また、 M が表す有機アミン類としては例え

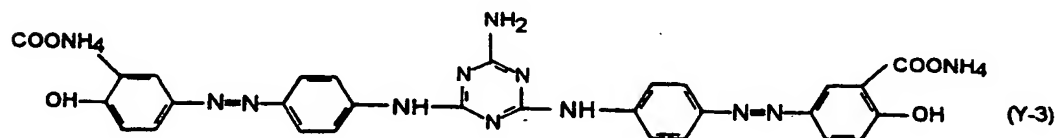
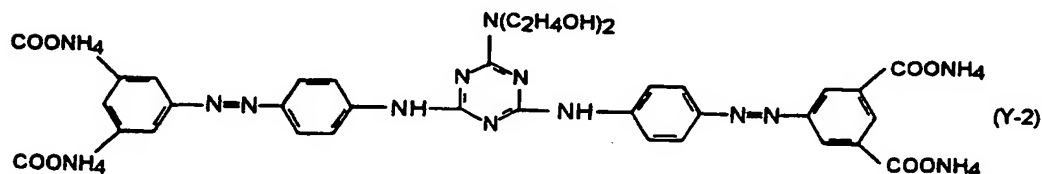
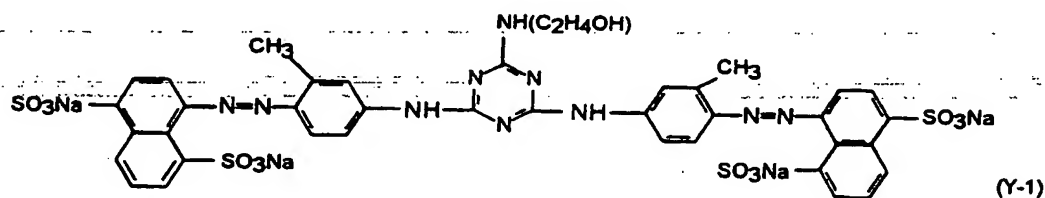
ばモノー、ジー、またはトリー低級アルキル置換（好ましくは C_{1-4} アルキル置換）アミン、アリルアミン、モルホリン、ピペリジンなどが挙げられ、さらに具体的にはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミンが挙げられる。

前記式 (XII) において、 R^{201} または R^{202} が表すフェニルまたはナフチル上の一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては、上記 R^{101} および R^{102} が表すフェニルまたはナフチルについて例示したものが挙げられる。

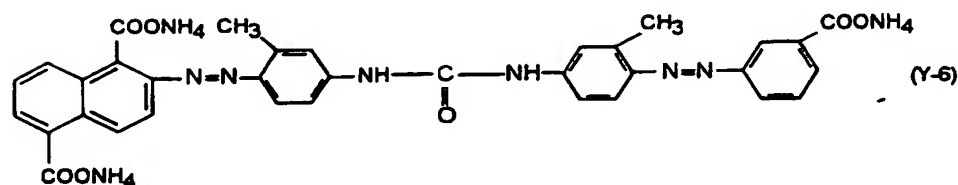
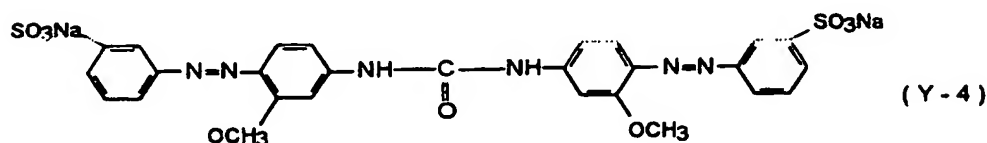
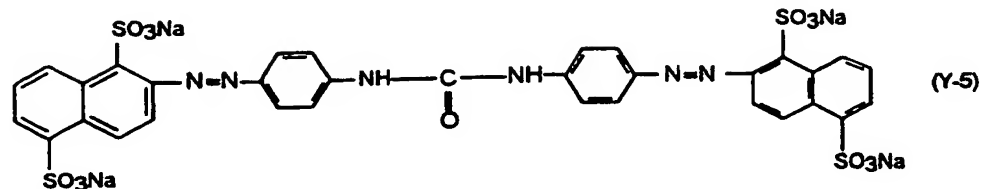
R^{201} または R^{202} が表すアルキルおよびアルコキシは、例えば炭素数1～4、好ましくは炭素数1～3、のアルキルおよびアルコキシである。

また式 (XII) 中において、Mは前記と同義であってよい。

式 (XI) で表される染料の好ましい具体例としては次のものが挙げられる。



また、式 (XII) で表される染料の好ましい具体例としては次のものが挙げられる。



本発明によるインク組成物は、上記の染料と、水と、水溶性有機溶媒とから基本的になる。

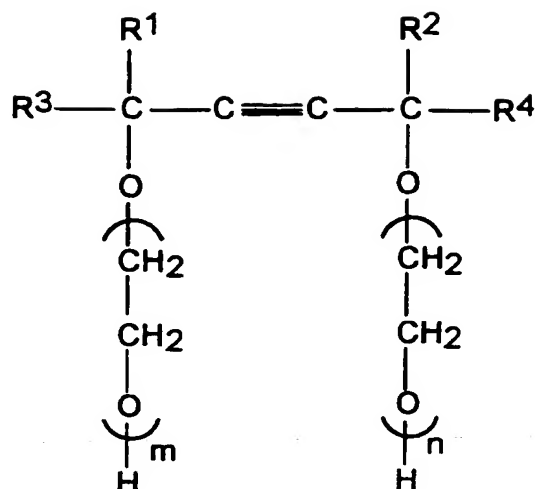
水溶性有機溶媒としては、好ましくは水溶性高沸点低揮発性有機溶剤を用いる。好ましい水溶性高沸点低揮発性有機溶剤の具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレン基が2～6の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコール低級モノアルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコール低級ジアルキルエーテル類が挙げられる。これらの水溶性低沸点低揮発性溶剤の

添加量は適宜決定されてよいが、例えば15～35重量%の範囲で添加されるのが好ましい。その理由は、印刷物に残ったこれら溶剤が場合によって、空気中の湿気を吸収して、保存中の画像のにじみの原因となることがあるからである。

また本発明によるイエローインク組成物に添加することができる他の有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等の炭素数1～5のアルキルアルコール類；スルフォラン、ピロリドン、*N*-メチル-2-イミダゾリジノン、1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独でも混合しても使用でき、また前記の水溶性高沸点低揮発性溶剤と併用することもできる。

本発明によるイエローインク組成物は、さらに多価アルコール低級アルキルエーテルを含むことができる。多価アルコール低級アルキルエーテルの好ましい例としては、モノ、ジ、およびトリエチレングリコール C_{1-6} 。アルキルエーテル、モノ、ジ、およびトリプロピレングリコール C_{1-6} 。アルキルエーテル、より好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられ、もっとも好ましいものはジエチレングリコールモノブチルエーテルである。その添加量は適宜決定されてよいが、例えば5～15重量%程度が好ましい。

また、本発明によるインク組成物は、下記の式で表されるアセチレングリコールを含むことができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、独立してそれぞれ C_{1-6} アルキルを表し、 $n+m$ は0から30を表す。)

上記式で表されるアセチレングリコールのより好ましい具体例としては、次の表に記載のものが挙げられる。

No.	R^1	R^2	R^3	R^4	$n+m$
1	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	10
2	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	3, 5
3	エチル	メチル	メチル	エチル	10
4	メチル	メチル	メチル	メチル	0
5	エチル	メチル	メチル	エチル	0
6	iso-ブチル	メチル	メチル	iso-ブチル	0

特に好ましくはNo. 1および6のアセチレングリコールである。

アセチレングリコールとして市販されているものを利用することも可能であり、例えばサーフィノール82、104、440、465、TG（オルフィンSTG）

(製造元: Air Product and Chemicals Inc., 販売元: 日信化学工業株式会社) を利用することができる。

アセチレングリコールの添加量は適宜決定されてよいが、例えば0.3～1.8重量%程度が好ましい。

また、本発明の好ましい態様によれば、多価アルコール低級アルキルエーテルとアセチレングリコールとを組み合わせ用いる。この併用によって、被記録材に付着したインク組成物が速やかに浸透し、カラーインクジェット記録においてしばしば問題とされる、隣接するドット間の混色などによる印字品質の劣化を有効に防止できる。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるイエローインク組成物は、前記式 (XI) および式 (XII) で表される染料が、基COOMを有するものである場合、(a) 沸点が -40°C ～ 90°C のアミン類、(b) 沸点が 90°C 以上のアミン類、および(c) 無機塩機からなる群から選択される二以上の成分を含んでなることができる。これら成分の添加によって、ノズルの目詰まりの防止および印刷物の耐水性をより高い次元で実現することができる。これら成分の添加量は、総量で0.1～5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～2重量%程度である。本発明の好ましい態様によれば、これら成分の添加されたインク組成物は、そのpHが8.5～11の範囲に置かれるのが好ましい。

ここで、(a) 沸点が -40°C ～ 90°C のアミン類の好ましい具体例としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミンが挙げられる。また、(b) 沸点が 90°C 以上のアミン類の好ましい具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、モルホリン、アミノメチルプロパノール、モノイソプロピルアミン、ジ

プロピルアミン、ジブチルアミンが挙げられる。さらに、(c) 無機塩機としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

さらに本発明によるイエローインク組成物は、その種々の特性を改善するための添加剤を含んでなることができる。添加剤の例としては、例えば、粘度、表面張力、pH、比抵抗等の各種物性値の調整や防腐、防カビ等の目的で、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；アセチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；セルロース類、ポリビニルピロリドンポリビニルアルコール、水溶性樹脂等の水溶性の天然あるいは合成高分子物；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類；塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウムの無機塩類、ベンゾトリアゾールなどを添加することができる。

本発明によるイエローインク組成物は、常法に従って製造することができる。例えば、各成分を充分混合溶解し、孔径0.8 μm のメンブランフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理してインクを調製する。

マゼンタインク組成物

本発明によるマゼンタインク組成物は、染料として、前記式 (XIII) で表される染料、および式 (XIV) で表される染料、C. I. リアクティブレッド147、およびC. I. リアクティブレッド180からなる群から選択される少なくとも一種を含んでなる。これら染料を含んだインク組成物によれば、鮮明なマゼンタが再現でき、かつ耐光性および耐水性の優れた画像が実現できる。更に、本発明によるマゼンタインク組成物はインクジェット記録方法に用いられた場合、ノズルの目詰まりが有効に防止される。さらに、本発明によるマゼンタインク組成物によって印刷された画像は、保存中安定であり、環境の湿度によって印刷画像

において染料がにじみ、画像がぼやけることはない。

また、本発明の好ましい態様によれば、上記染料は二以上組み合わせられて添加されてもよい。

本発明によるマゼンタインク組成物における染料の添加量は上記本発明の目的が達成される範囲で適宜決定されてよいが、例えば0.3～4.0重量％程度が好ましく、より好ましくは1.0～3.0重量％程度である。

式 (XIII) において、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す C_{1-9} アルキルは、好ましくは C_{1-4} アルキルを表す。このアルキル基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としてはハロゲン原子またはアミノ基が挙げられる。また、このアミノ基の一以上の水素原子は C_{1-4} アルキルによって置換されていてもよい。この R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す C_{1-9} アルキルの具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、トリフルオロメチル、ジメチルアミノメチルなどが挙げられる。

式 (XIII) において、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す C_{1-9} アルコキシは、好ましくは C_{1-4} アルコキシを表す。このアルコキシ基の具体例としてはメトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシなどが挙げられる。

式 (XIII) において、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表すカルバモイルの一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては低級アルキル、アリール基（好ましくはフェニル基、ナフチル基）が挙げられる。置換カルバモイル基の具体例としては、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。

式 (XIII) において、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表すスルファモイルの一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては低級アルキル、アリール（好ましくはフェニル、ナフチル）が挙げられる。このアリール基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、その置換基の例としてはカルボキシル

基が挙げられる。置換スルファモイル基の具体例としては、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-エチル-N-フェニルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、およびp-カルボキシルエニルスルファモイルなどが挙げられる。

また、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表すアミノの置換基としては、低級アルキル、 C_{1-4} アルキルカルボニル、カルバモイル、アリール（好ましくはフェニル、ナフチル）が挙げられる。置換アミノ基の具体例としては、N-メチルアミノ、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノ、アセチルアミノなどが挙げられる。

さらに、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す基- $SO_2 R^{307}$ において R^{307} はエステル形成基、 C_{1-9} アルキル、または C_{6-15} アリールを表す。ここで、エステル形成基とはスルホン酸とエステルを形成可能な基を表すが、好ましい例としては低級アルコキシル、およびアリールオキシ（好ましくは、フェニルオキシ、またはナフチルオキシ）が挙げられる。基- $SO_2 R^{307}$ において R^{307} がエステル形成基を表す場合の具体例としては、メトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、フェノキシスルホニルなどが挙げられる。

また、基- $SO_2 R^{307}$ において R^{307} が表す C_{1-9} アルキルは、好ましくは C_{1-4} アルキルであり、より好ましくは C_{1-2} アルキルである。また、同じく R^{307} が表す C_{6-15} アリールは、好ましくはフェニル、トリル、キシリル、ビフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルを表す。この C_{1-9} アルキルまたは C_{6-15} アリールの一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては水酸基、フェニル基などが挙げられる。基- $SO_2 R^{307}$ において R^{307} が C_{1-9} アルキルまたは C_{6-15} アリールを表す場合の具体例としては、ヒドロキシエチルスルホニル、ベンジルスルホニルなどが挙げられる。

基- $COOM$ においてMが表すカチオン種の由来となるアルカリ金属の例とし

てはリチウム、カリウム、ナトリウムが挙げられる。また、同じくMが表すカチオン種の由来となるアミンの好ましい例としてはアンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、モルホリン、アミノメチルプロパノール、モノイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンが挙げられる。

また、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す基- COR^{308} において R^{308} はエステル形成基を表す。ここで、エステル形成基とはカルボン酸とエステルを形成可能な基を表すが、好ましい例としては低級アルコキシが挙げられる。基- COR^{308} の具体例としてはメトキシカルボニル、プロポキシカルボニルが挙げられる。

また式 (XIII) において、mの数、すなわち式 (XIII) 中のフェニル環上の基- SO_3H の数は、0、1、または2であるが、mが1であり、基- SO_3H がアゾ基に対してオルト位にあるものが好ましい。

また、式 (XIII) において、 R^{304} 、 R^{305} 、 R^{309} 、 R^{310} 、および R^{311} が表す C_{1-18} アルキルは、好ましくは C_{1-12} アルキルであり、より好ましくは C_{1-8} アルキルである。また、このアルキル基の全部または一部は環状アルキルであってもよく、例えば C_{5-12} シクロアルキル、より好ましくは C_{5-6} シクロアルキルである。このアルキル基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては低級アルキル、カルボキシル、メルカプト、カルバモイル、モルホリノなどが挙げられる。置換または非置換の C_{1-18} アルキルの具体例としてはエチル、n-ブチル、n-オクチル、エチルシクロヘキシル、ヒドロキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシシクロヘキシルメチル、1-カルボキシ-2-

メルカプトエチル、1-カルボキシ-2-カルバモイルエチル、1-イソプロピル-1-カルボキシメチル、1, 2-ジカルボキシプロピル、モルホリノエチルなどが挙げられる。

また、式 (XIII) において、 R^{304} 、 R^{305} 、および R^{311} が表す C_{2-18} アルケニルは、好ましくは C_{2-12} アルケニルであり、より好ましくは C_{2-8} アルケニルである。このアルケニル基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、置換基の例としては C_{1-8} アルコキシおよびヒドロキシが挙げられる。置換または非置換の C_{2-18} アルケニルの具体例としては2-メチル-1-プロペニル、ビニル、アリルなどが挙げられる。

さらに、 R^{304} 、 R^{305} 、および R^{311} が表すアリールは、好ましくは C_{6-15} アリールであり、その例としてはフェニル、トリル、キシリル、ビフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルが挙げられる。このアリール基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、その置換基の例としては、置換もしくは非置換の C_{1-9} アルキル、 C_{1-9} アルコキシ、ハロゲン原子、ヒドロキシル、置換もしくは非置換のカルバモイル、置換もしくは非置換のスルファモイル、置換もしくは非置換のアミノ、ニトロ、基- $SO_2 R^{312}$ （ここで、 R^{312} はエステル形成基を表す）、カルボキシル、または基- COR^{313} （ここで、 R^{313} はエステル形成基を表す）が挙げられる。ここで、置換 C_{1-9} アルキル、置換カルバモイル、置換スルファモイル、および置換アミノの置換基としては、上記 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す置換 C_{1-9} アルキル、置換カルバモイル、置換スルファモイル、および置換アミノの置換基と同様のものが挙げられるが、但し、スルファモイルの置換基としては R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表すスルファモイルの場合の低級アルキル基に代えて C_{4-9} アルキル基が好ましい。また、基- $SO_2 R^{312}$ および基- COR^{313} における、 R^{312} および R^{313} のエステル形成基の例としては、上記 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} が表す基- $SO_2 R^{307}$ お

よび基-COR³⁰⁸においてR³⁰⁷およびR³⁰⁸が表すエステル形成基と同様のものが挙げられるが、但し、R³¹³が表すエステル形成基としては、R³⁰⁷が表す低級アルコキシに代えてC₅₋₉アルコキシが好ましい。

置換または非置換のC₆₋₁₅アリーの具体例としては、3, 4-ジカルボキシフェニル、4-ブチルフェニル、4-カルボキシフェニルが挙げられる。

また、R³⁰⁴、R³⁰⁵、およびR³⁰⁶が表すアラルキルは、好ましくはC₇₋₁₅アリールであり、その例としてはベンジル、フェニルエチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどが挙げられる。このアリール基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、その置換基の例としてはカルボキシル、水酸基が挙げられる。置換または非置換のC₇₋₁₅アリーの具体例としては、1-カルボニル-2-フェニルエチル、1-カルボキシ-2-ヒドロキシフェニルエチル、4-カルボキシベンジルなどが挙げられる。

さらに、R³⁰⁴、R³⁰⁵、およびR³⁰⁶が表すアリサイクリックは、好ましくはC₆₋₁₅シクロアルキルである。このアリサイクリック基の一以上の水素原子は置換されていてもよく、その置換基の例としてはカルボキシルが挙げられる。置換または非置換のアリサイクリック基の具体例としてはシクロヘキシル、4-カルボキシシクロヘキシルなどが挙げられる。

また、R³⁰⁴、R³⁰⁵、およびR³⁰⁶が表すヘテロサイクリック基は、好ましくは窒素原子、酸素原子、および硫黄原子から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含んでなる5~12員の複素芳香環または複素飽和環を表す。また、この複素芳香環および複素飽和環は他の環（例えば、ベンゼン環）と縮合して縮合環を形成していてもよい。複素芳香環の好ましい例としては、一または二つの窒素原子を含んでなる5または6員の複素芳香環（例えば、ピロリル、ピリジル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダニル）、一または二つの窒素原子を含んでなり、さらに一つの硫黄原子を含んでなる5または

6員の複素芳香環（例えば、チアゾリル、チアジアゾリル）、一または二つの窒素原子を含んでなる5～6員複素飽和環（例えば、ピロリジニル、ペリジノ、ペリジル、ピペリジニル）などが挙げられる。これらの環の一以上の水素原子は置換されていてよく、その置換基の例としては低級アルキルが挙げられる。この置換または非置換のヘテロサイクリック基の具体例としては、ピリジル、チアヂアゾリル、ベンゾチアゾリル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルなどが挙げられる。

本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の他の群としては、 m が 0 であり、 R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} の少なくとも一つが水素原子であり、また R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} の少なくとも一つがハロゲン置換アルキル基（特に好ましくはトリフルオロメチル基）、置換または非置換のカルバモイル、置換または非置換のスルファモイル、基- $SO_2 R^{307}$ （ここで、 R^{307} は低級アルコキシを表す）、基- $COOH$ 、基- COR^{308} （ここで、 R^{308} は低級アルコキシを表す）を表す染料群が挙げられる。更に、これら置換基がアゾ基に対してオルト位置にある染料が好ましい。

また、本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の他の群としては、式 (XIII) 中のベンゼン環が2-カルボキシフェニル基である染料群が挙げられる。

さらに、本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の別の群としては、 R^{304} 、 R^{305} 、および R^{306} の少なくとも一つが、 C_{1-18} アルキル、 C_{2-18} アルケニル、アリール、アラルキル、アリサイクリック基、およびヘテロサイクリック基から選択される基であって、1～4個のカルボキシル基を置換基として有する基である染料群が挙げられる。更に好ましくは R^{304} および R^{306} のいずれか一方が水素原子であり、他方が C_{1-18} アルキル、 C_{2-18} アルケニル、アリール、アラルキル、アリサイクリック基、およびヘテロサイクリック基から選択

される基であって、1～4個のカルボキシル基を置換基として有する基である染料群が挙げられる。

本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の他の群としては、 R^{304} および R^{305} が独立して、それぞれモノー、ジー、またはトリー置換フェニル基を表し、その置換基が、置換もしくは非置換の C_{1-9} アルキル、 C_{1-9} アルコキシ、ハロゲン原子、ヒドロキシル、置換もしくは非置換のカルバモイル、置換もしくは非置換のスルファモイル、置換もしくは非置換のアミノ、ニトロ、一基 $-SO_2 R^{312}$ 、カルボキシル、または一基 $-COR^{313}$ である染料群が挙げられる。

また本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の別の群としては、 R^{304} および R^{305} が独立して、それぞれモノー、ジー、またはトリー置換フェニル基を表し、その置換基が、カルボキシル、カルバモイル、 C_{1-4} アルキルで置換されていてもよいスルファモイル、基 $-COR^{313}$ (但しここで、 R^{313} は C_{1-4} アルコキシを表す) である染料群が挙げられる。この染料群にあって、 R^{304} および R^{305} の少なくとも一つが、モノー、ジー、またはトリーカルボキシ置換フェニルであるのが更に好ましい。

さらに本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の別の群としては、 R^{304} および R^{305} が独立して、それぞれモノー、ジー、またはトリー置換フェニル基を表し、その置換基が、直鎖状 C_{4-12} アルキル、アミノ、カルバモイル、 C_{4-9} アルキルでモノまたはジ置換されたスルファモイル、基 $-COR^{313}$ (但しここで、 R^{313} は C_{5-9} アルコキシを表す) である染料群が挙げられる。この染料群にあって、 R^{304} および R^{305} の少なくとも一つがカルボキシルである染料群が好ましい。この染料群にあって、 R^{304} および R^{305} の少なくとも一つが、モノー、ジー、またはトリー C_{4-9} アルキル置換フェニルであるものが更に好ましい。

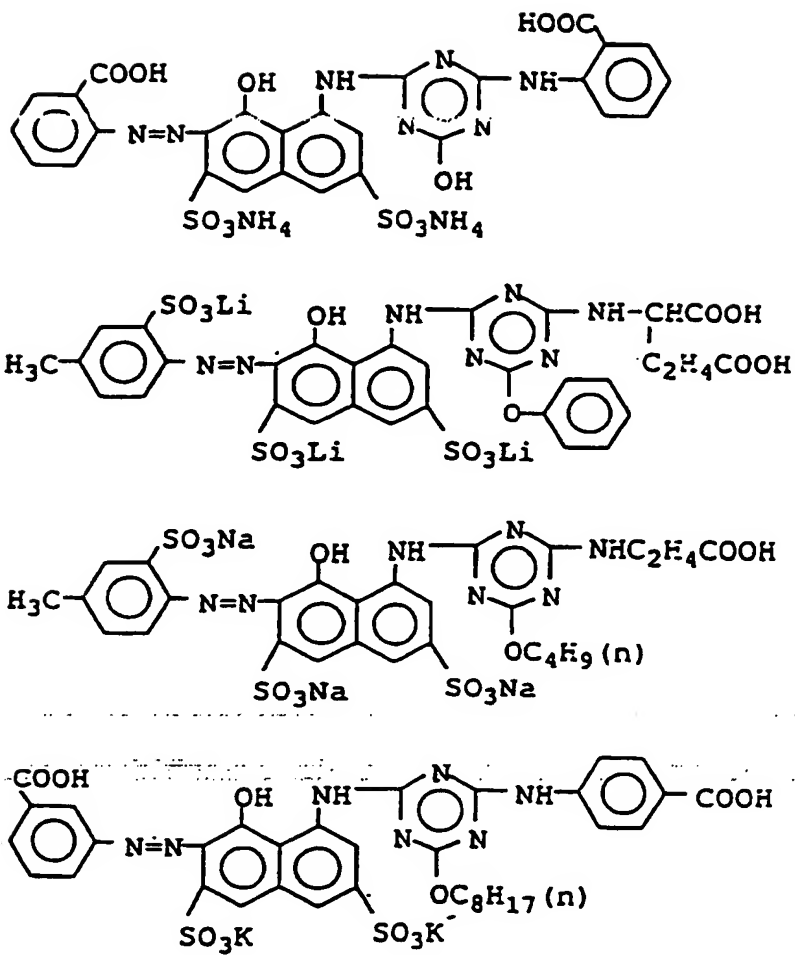
また、本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の別の群としては、 R^{306} が水素原子である染料群である。

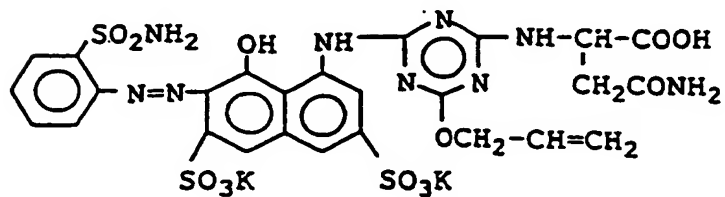
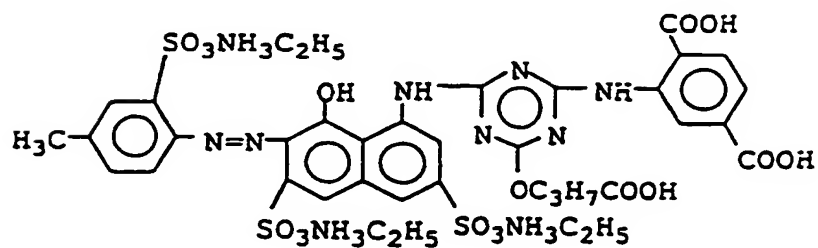
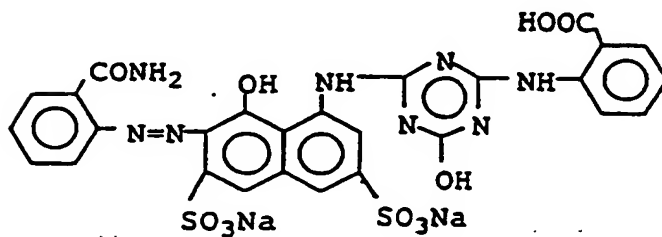
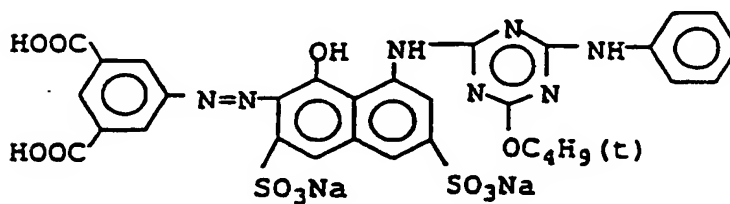
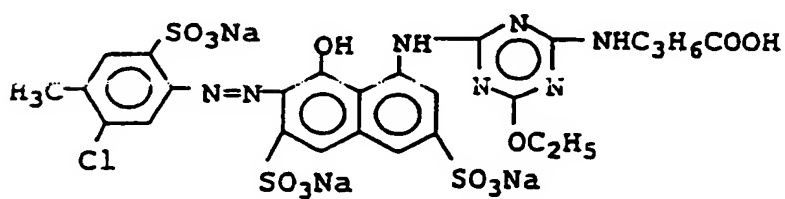
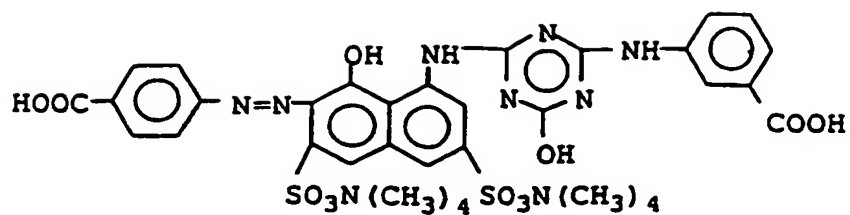
また、本発明にあつては、式 (XIII) 中のナフチル環にある二つの基 $-SO_3H$ は、好ましくは 3, 5-位または 3, 6-位にあるのが好ましい。

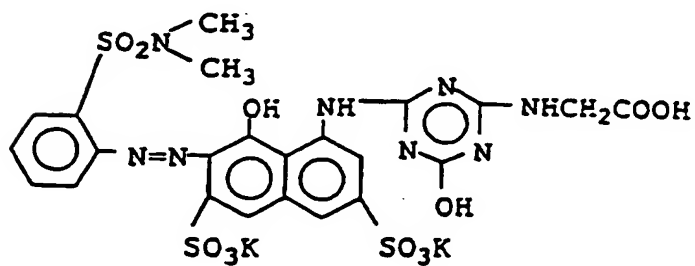
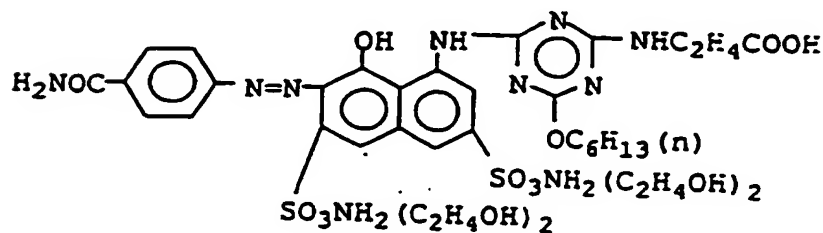
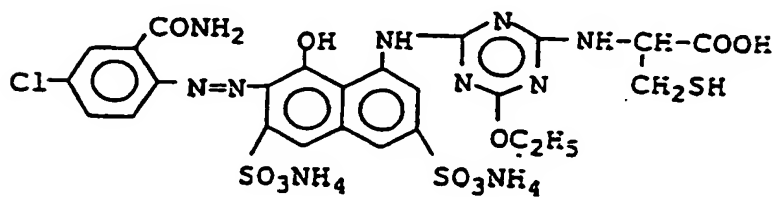
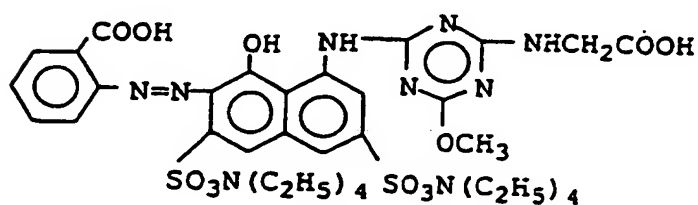
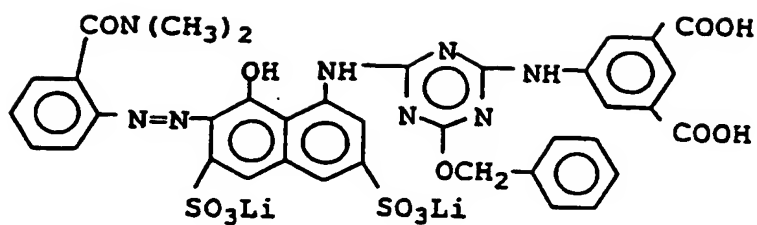
更に本発明の好ましい態様によれば、式 (XIII) の染料における $-SO_3H$ および $-COOH$ (その塩およびエステル形態にあるものも含む) の基の合計が 6 以下であるのが好ましく、より好ましくは 5 以下であり、最も好ましくは 4 以下である。

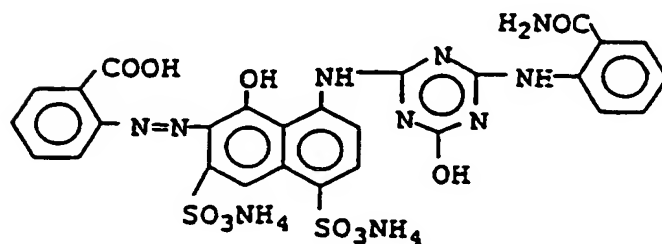
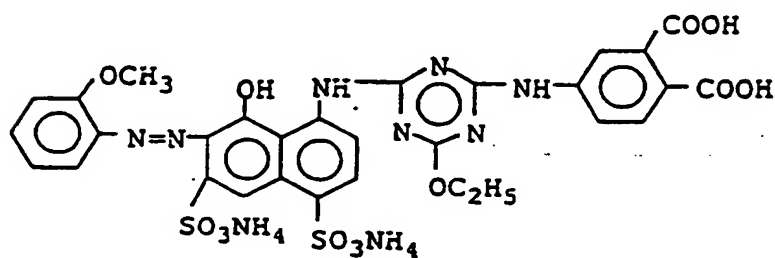
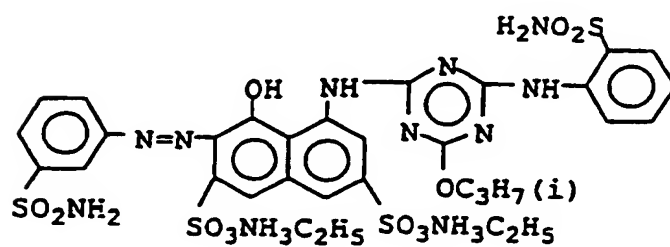
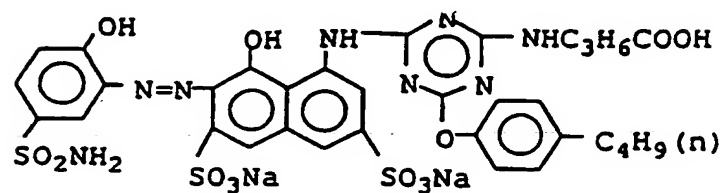
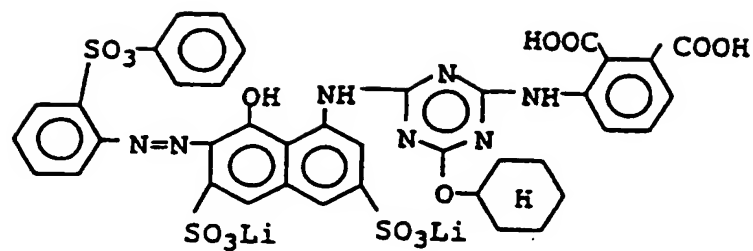
本発明において、式 (XIII) の染料は遊離の形態で利用されても、また塩の形態で利用されてよい。式 (XIII) の染料の塩の例としては、アルカリ金属 (例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム) の塩、アルキルまたはヒドロキシアルキル (一般的には低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル) 置換 (一級、二級、三級、および四級) アンモニウムの塩、アルキルまたはヒドロキシアルキル (一般的には低級アルキルまたはヒドロキシ低級アルキル) アミン、カルボキシ置換アルキル (一般的にカルボキシ置換低級アルキル) アミン、炭素数 2~4 のアルキレンイミノ単位を 2~10 含んでなるポリアミンなどの有機アミンの塩などが挙げられる。式 (XIII) の染料は単一の塩として用いられてもよく、また複数の塩の混合物として用いられてもよい。さらに、染料中の一部の酸基が塩とされ、他の酸基が遊離の酸とされた式 (XIII) の染料を利用することも可能である。

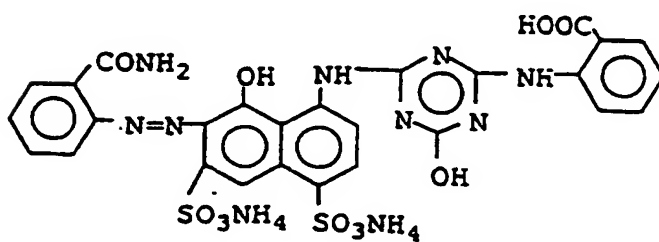
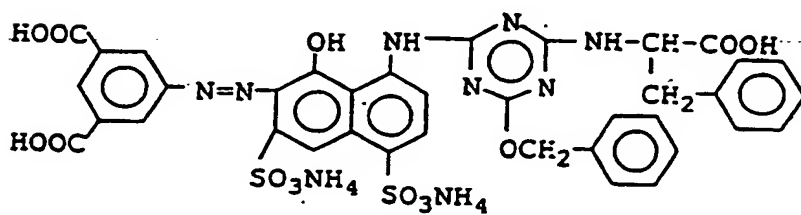
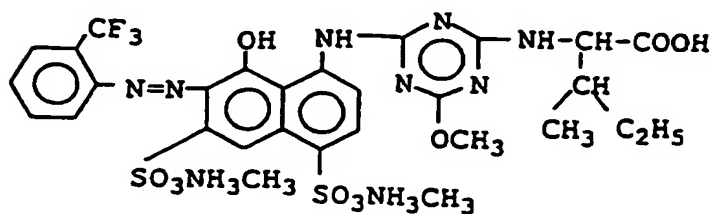
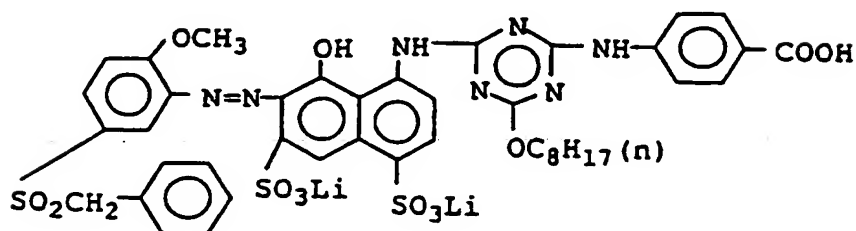
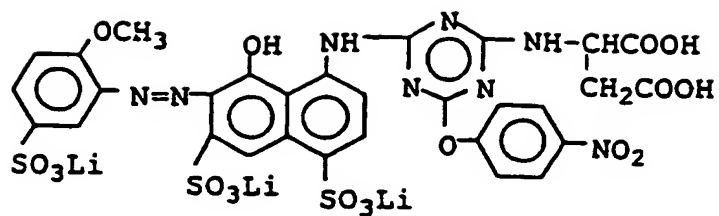
本発明において好ましく用いられる式 (XIII) の染料の特に好ましい具体例として下記のものあげられる。

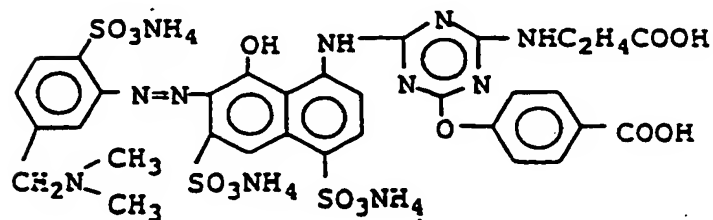
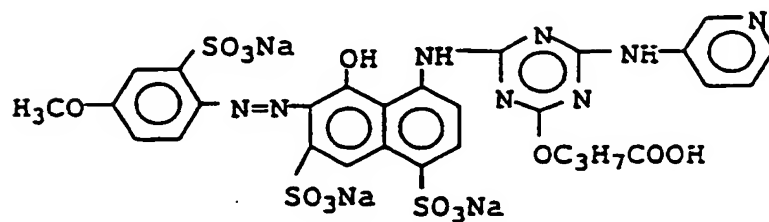
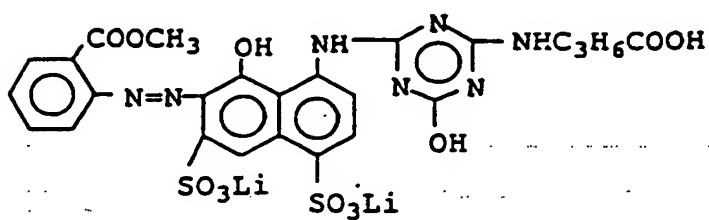
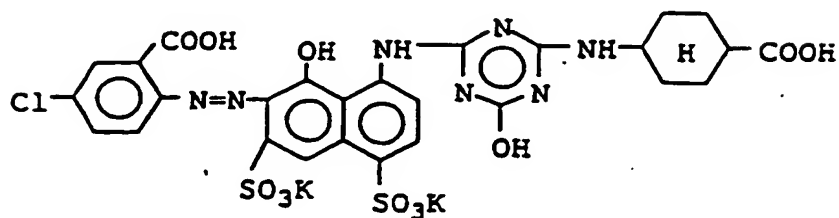
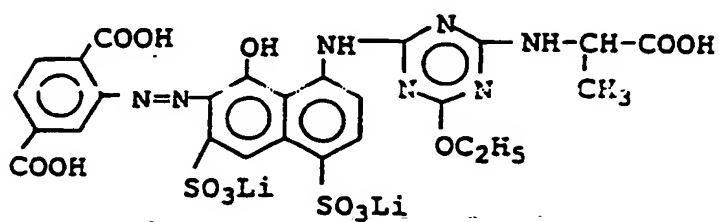
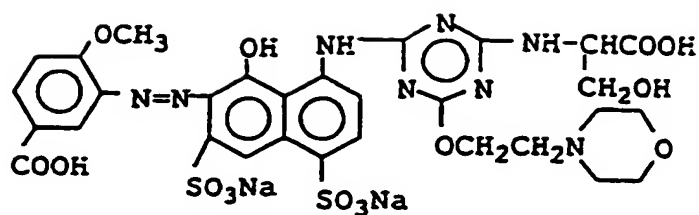


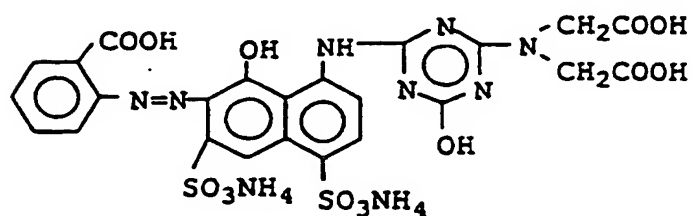
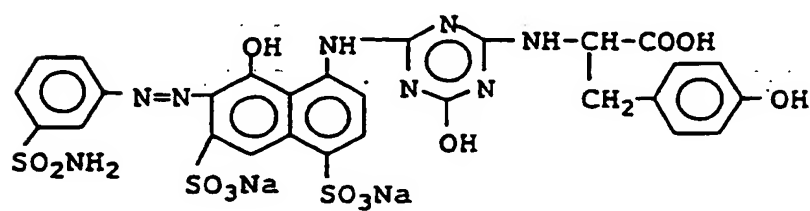
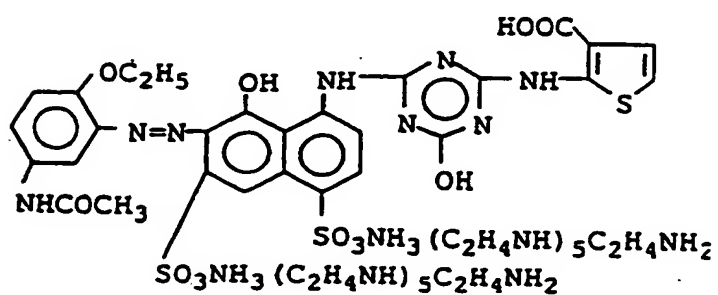
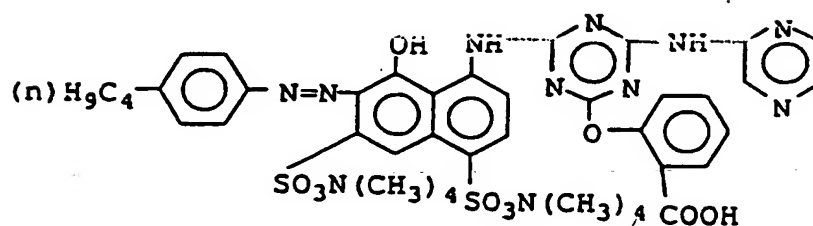
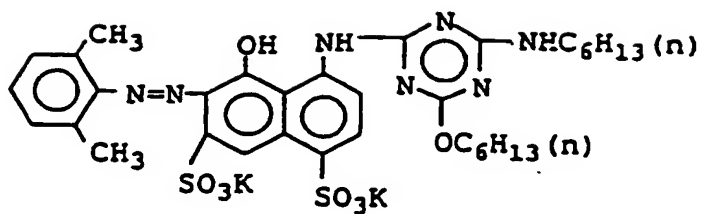


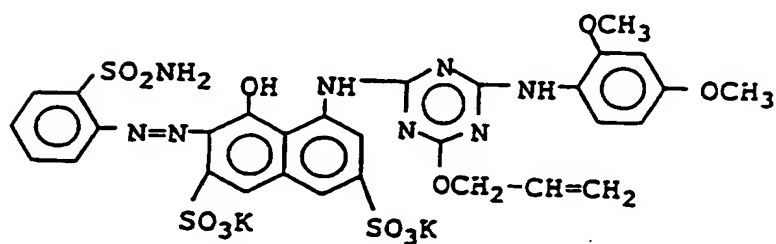
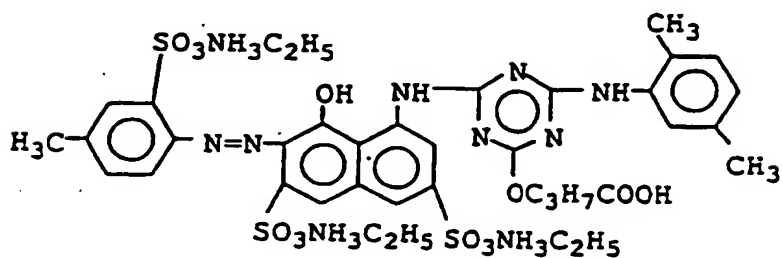
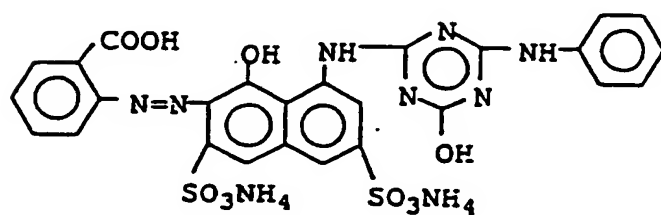
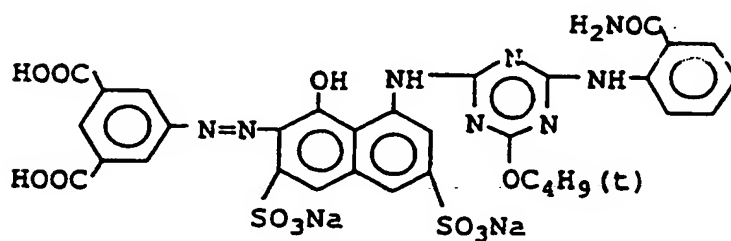
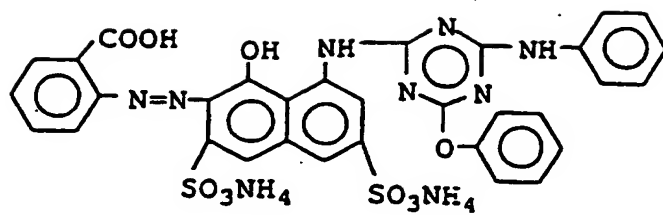


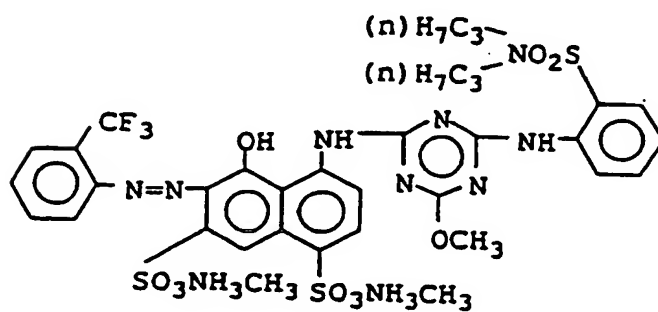
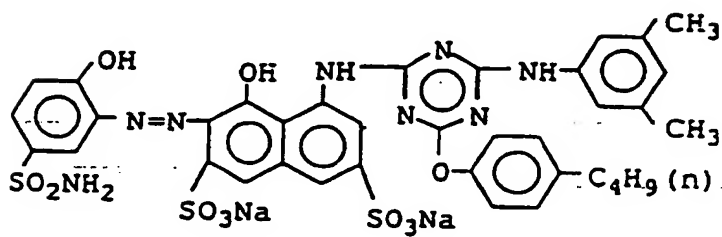
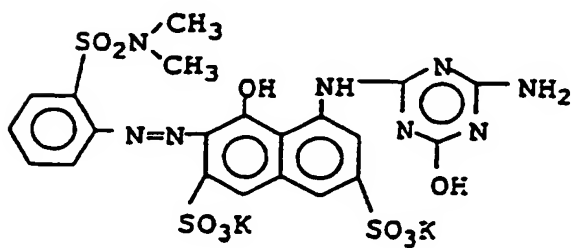
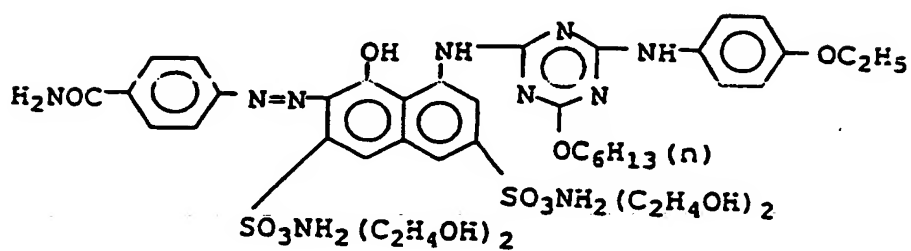
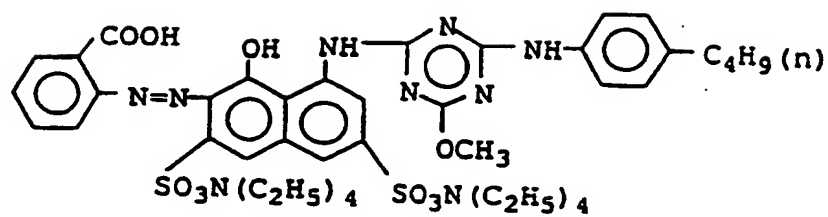


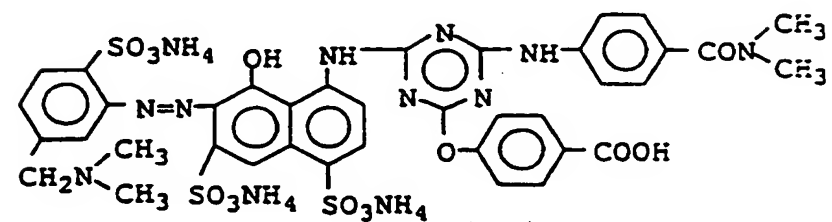
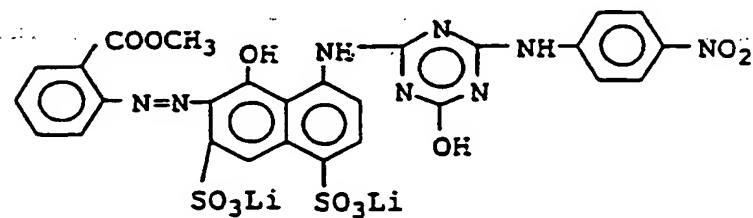
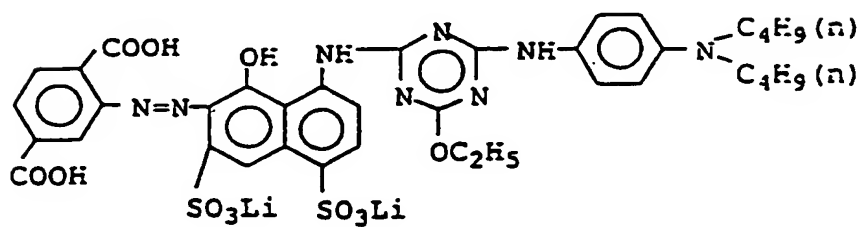
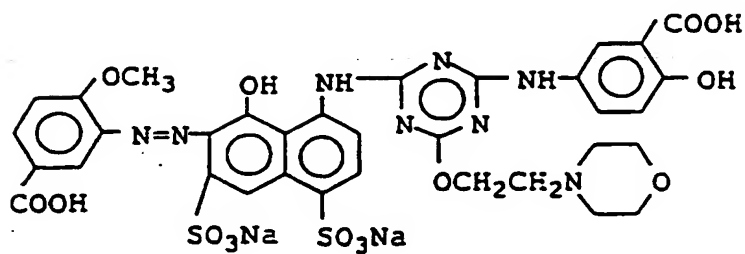
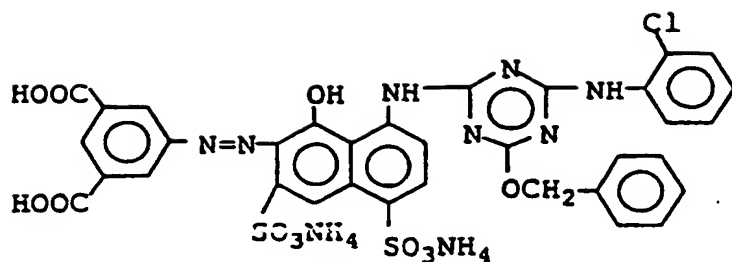


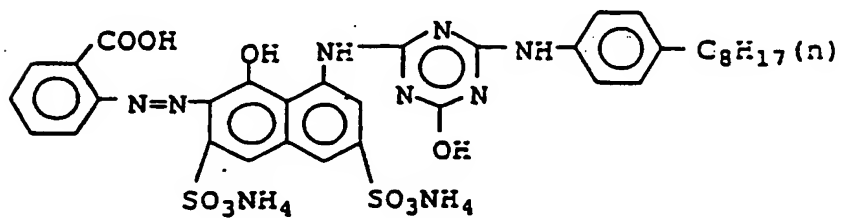
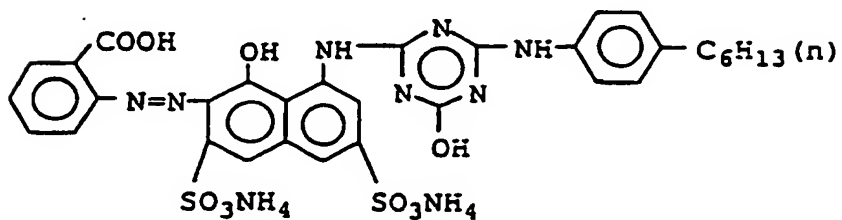
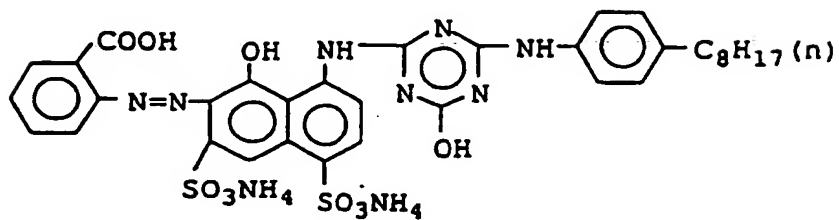
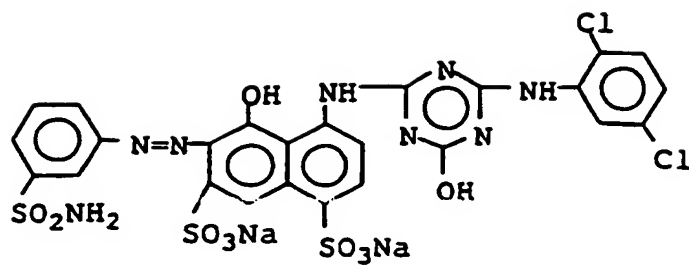






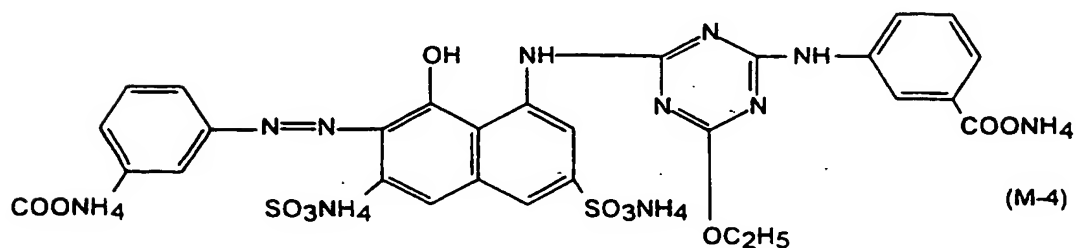
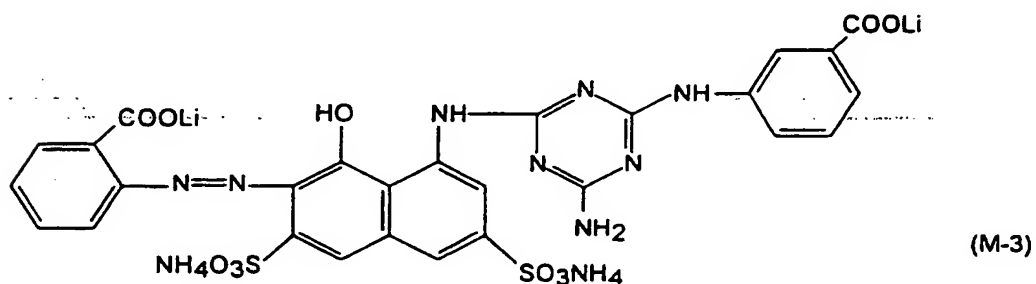
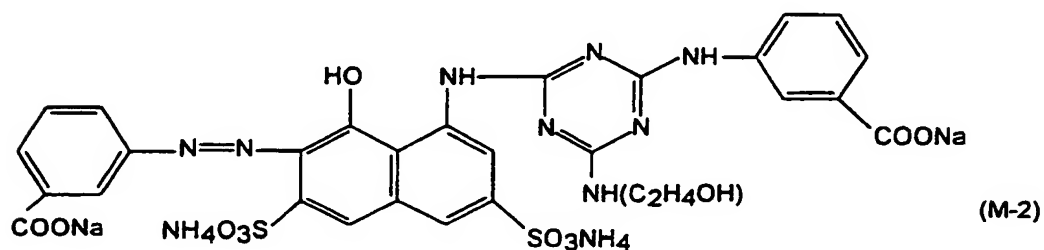
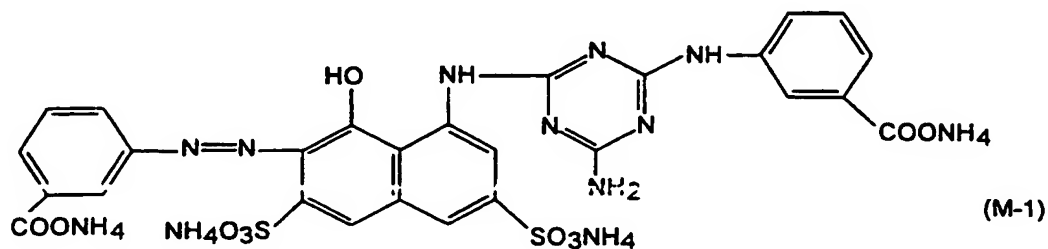


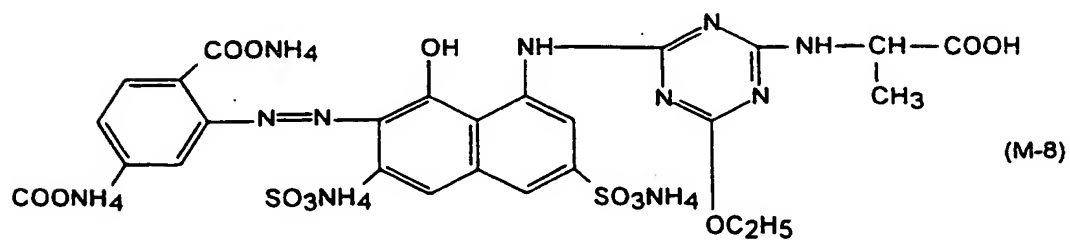
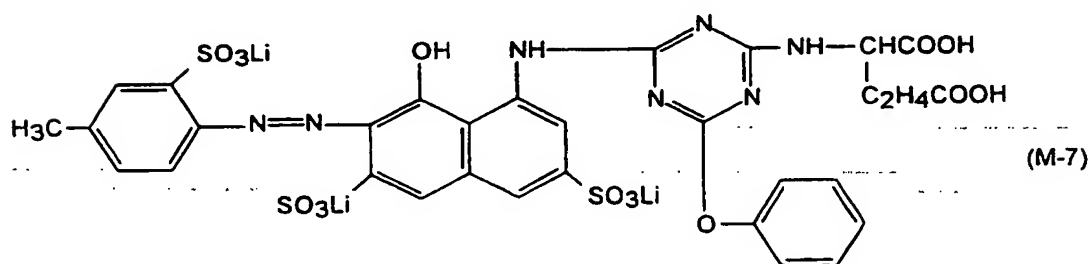
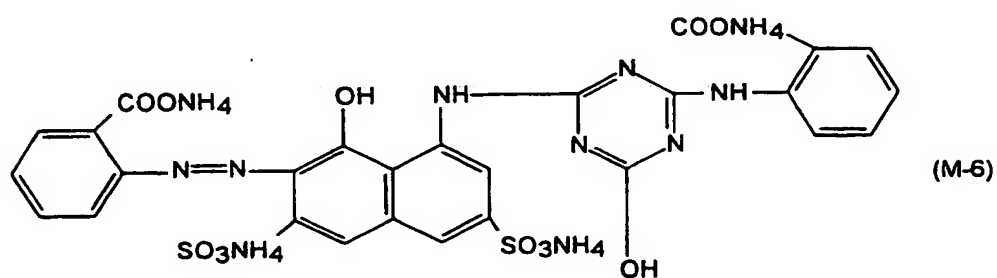
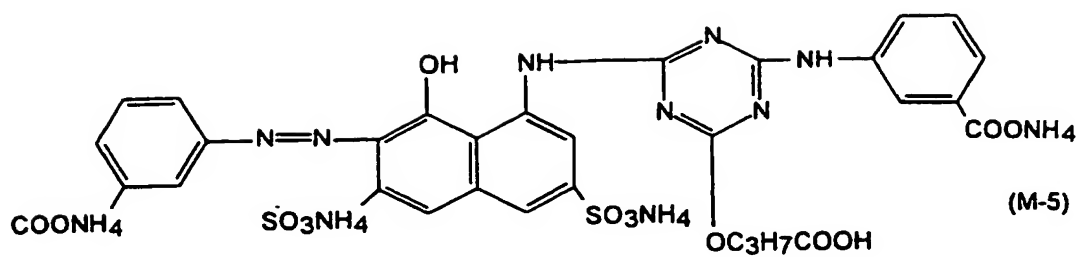


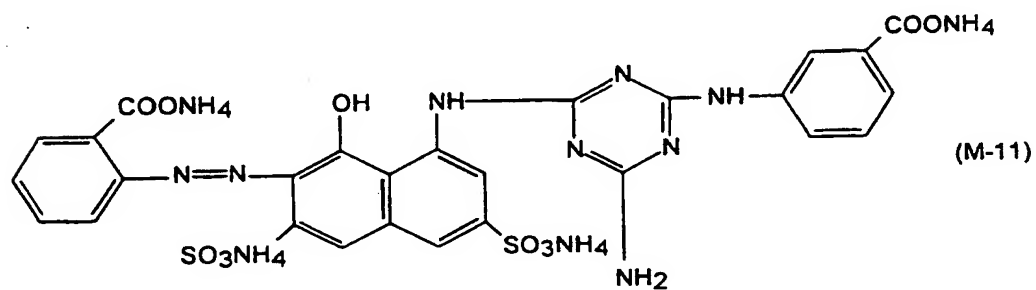
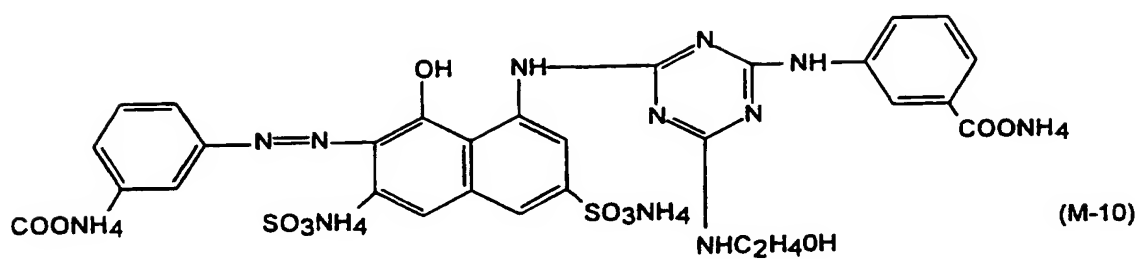
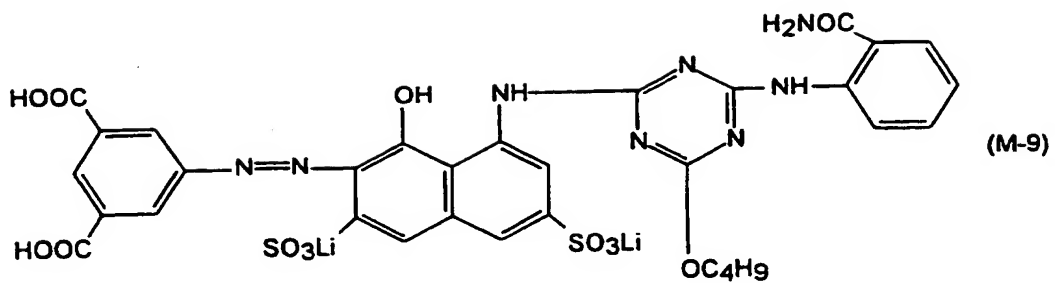


式 (XIII) の染料は、公知であり、欧州公開公報 EP-682 088 A1 に記載の方法に従って、合成することができる。

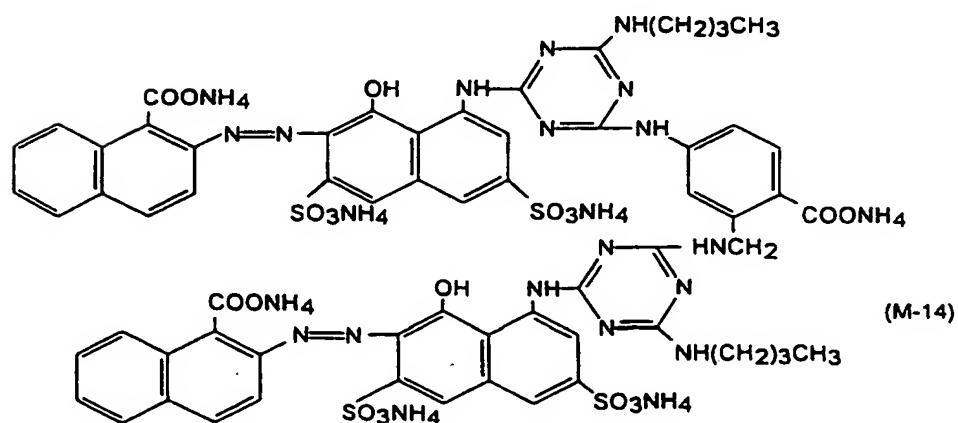
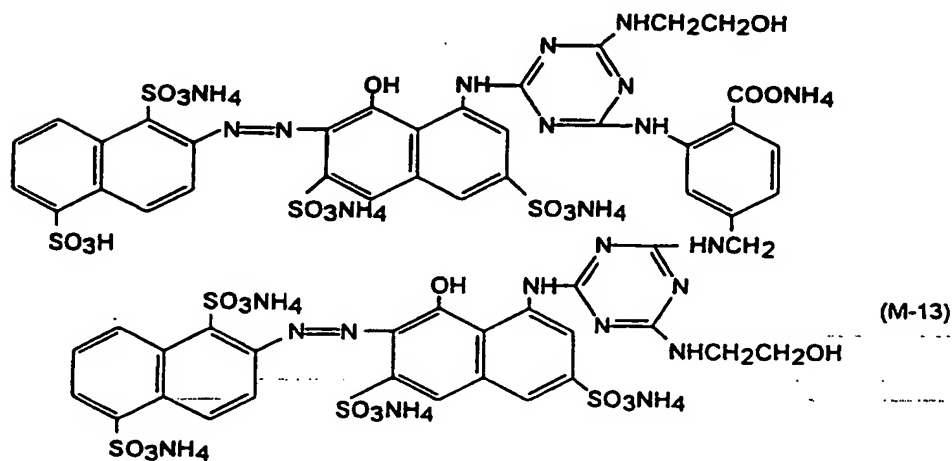
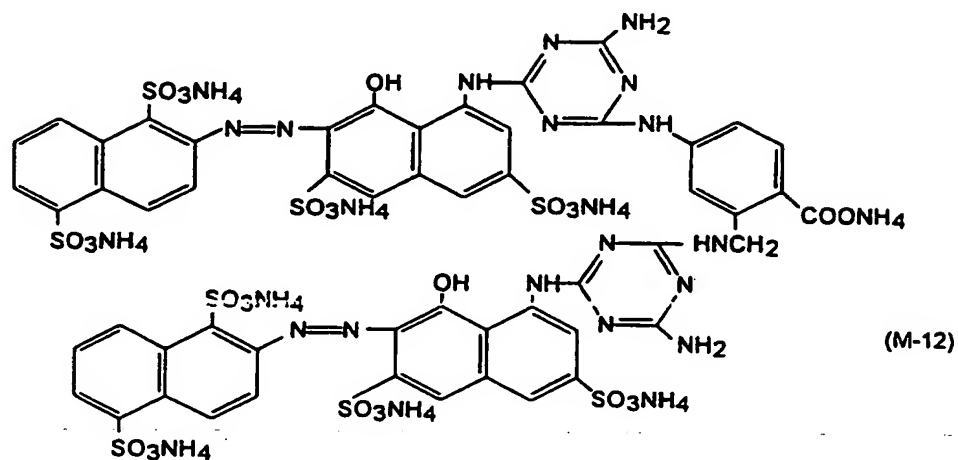
式 (XIII) で表される染料の好ましい具体例としてはさらに次のものが挙げられる。



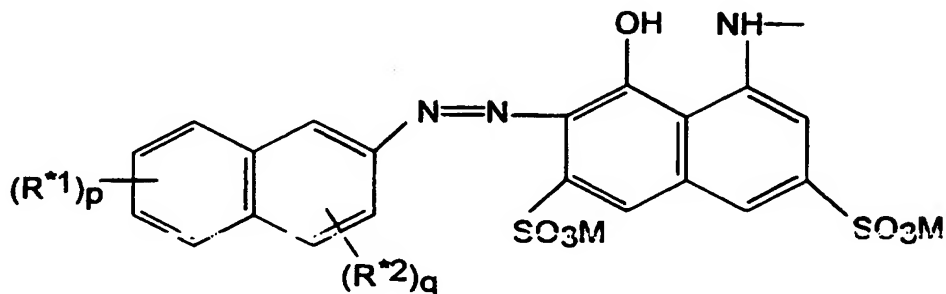




また、式 (XII) で表される染料の好ましい具体例としては次のものが挙げられる。



さらに、式 (XIV) 中において、 D^1 および D^2 が表すアゾ系の発色団の例としては、下記の式で表される基が挙げられる。



上記式中、 R^{*1} および R^{*2} は、 $-SO_3M$ または $-COOM$ を表し、 M は上で定義したものと同義であり、 p および q は 0、1、または 2 を表す。

R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、および R^{404} が表すアルキルは、好ましくは炭素数 1～9 であり、更に好ましくは炭素数 1～4 である。このアルキル上の一以上の水素原子は置換されていてもよく、その置換基の例としてはハロゲン原子、水酸基、シアノ、カルボキシル、および C_{1-6} アルコキシが挙げられる。

また、 R^{407} および R^{408} が表すアルキルは、好ましくは C_{1-9} アルキルを表し、更に好ましくは C_{1-4} アルキルである。

また、式 (XIV) 中において M は上記と同義であってよい。

また、本発明によるマゼンタインク組成物の着色剤として、C. I. リアクティブレッド147またはC. I. リアクティブレッド180を利用することもできる。

本発明によるマゼンタインク組成物は、上記の染料と、水と、水溶性有機溶媒とから基本的になる。

水溶性有機溶媒としては、前記イエローインク組成物について挙げたものと同様のものが挙げられる。また、その添加量についても同様であってよい。

また本発明の好ましい態様によれば、本発明によるマゼンタインク組成物は、尿素、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンから選択される少なくとも1種類の、吸湿性を持つ、常温下で固体の溶剤を含むことが好ましい。これらを添加することによって、前記染料によるノズルの目詰まり防止に極めて有効である。その添加量は、2～20重量%程度が好ましく、より好ましくは5～10重量%程度である。

また、本発明によるマゼンタインク組成物において、イエローインク組成物について挙げた他の有機溶媒成分を添加することができる。その添加量についても同様であってよい。

更に、本発明によるマゼンタインク組成物においても、イエローインク組成物と同様に、さらに多価アルコール低級アルキルエーテルを含むことができる。多価アルコール低級アルキルエーテルの好ましい例としては、イエローインク組成物について挙げたものと同様であってよい。また、その添加量についても同様であってよい。

さらに、本発明によるマゼンタインク組成物においても、上記した式で表されるアセチレングリコールを含むことができる。その好ましい例および添加量についてもイエローインク組成物と同様であってよい。

さらに、本発明によるマゼンタインク組成物においても、イエローインク組成

物の場合と同様、多価アルコール低級アルキルエーテルとアセチレングリコールとを組み合わせの利点を享受することができる。この併用によって、被記録材に付着したインク組成物が速やかに浸透し、カラーインクジェット記録においてしばしば問題とされる、隣接するドット間の混色などによる印字品質の劣化を有効に防止できる。

また、本発明によるマゼンタインク組成物においても、記式 (XIII) および式 (XIV) で表される染料が、基 COOM を有するものである場合、(a) 沸点が $-40^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ のアミン類、(b) 沸点が 90°C 以上のアミン類、および (c) 無機塩機からなる群から選択される二以上の成分を含んでなることができる。これら成分の添加によって、ノズルの目詰まりの防止および印刷物の耐水性をより高い次元で実現することができる。その添加量およびインク組成物の pH は、イエローインク組成物の場合と同様であってよい。

さらに本発明によるマゼンタインク組成物にあっても、イエローインク組成物と同様に、その種々の特性を改善するための添加剤を含んでなることができる。その好ましい具体例はイエローインク組成物について挙げたものと同様であってよい。

本発明によるマゼンタインク組成物は、常法に従って製造することができる。例えば、各成分を充分混合溶解し、孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理してインクを調製する。

カラーインクセット

本発明によるカラーインクセットは、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物を含んでなる。ここで、イエローインク組成物およびマゼンタインク組成物は上記した本発明によるイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物である。

インクセットに好ましく用いられるシアンインク組成物

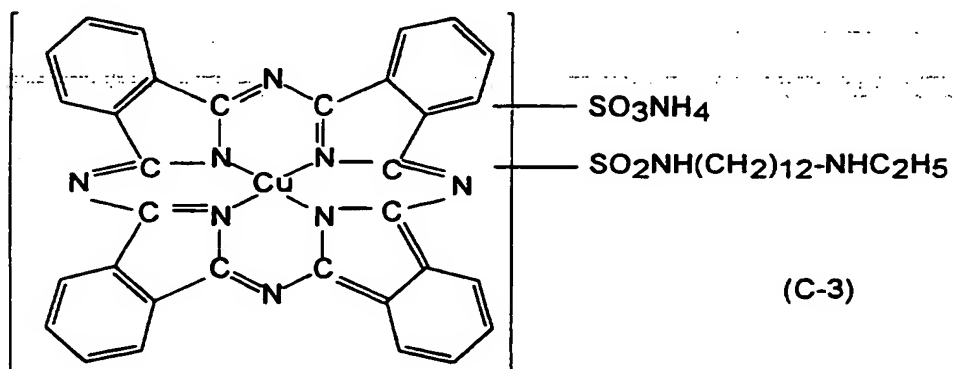
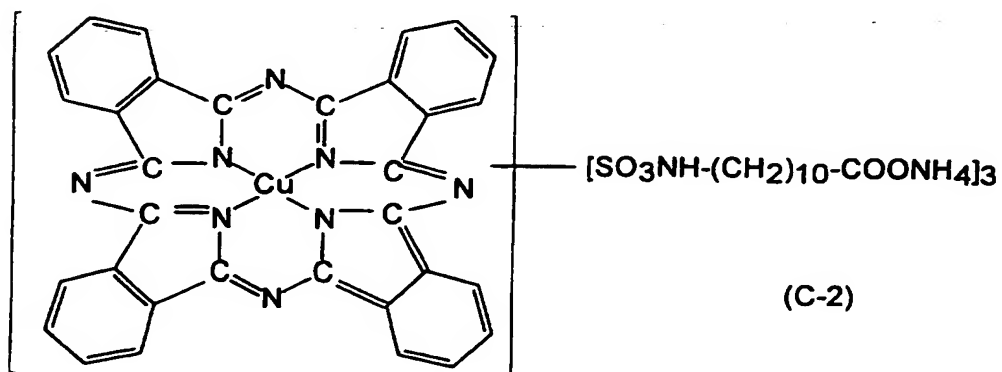
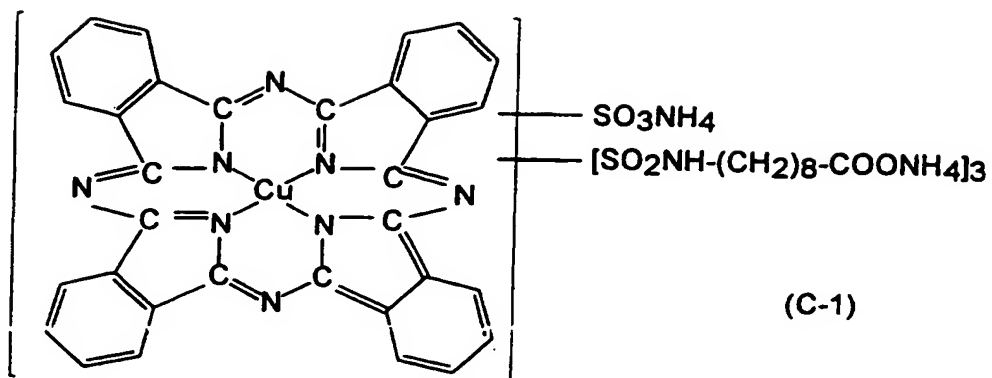
本発明の好ましい態様によれば、これら本発明によるイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物と組み合わせて、良好な印刷画像が実現できるシアンインク組成物は、フタロシアニン系染料またはC. I. Direct Blue 199を着色剤として含有して成るものである。これらシアン染料を含むシアンインク組成物を、上記イエローおよびマゼンタインク組成物と組み合わせて用いることによって、それぞれのインクの色調再現性が良好であるとともにイエロー、マゼンタ、およびシアンインクを重ね打ちしてレッド、グリーン、ブルー、さらにはブラックを形成する場合、極めて良好な色調の再現性が可能となる。

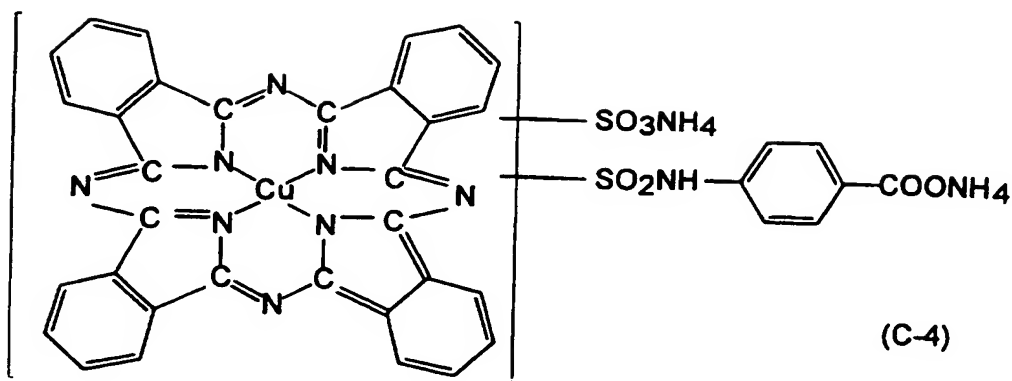
本発明のより好ましい態様によれば、フタロシアニン系染料としては、前記式(XV)で表される染料の利用が好ましい。

前記式(XV)中において、 R^{501} が表すアルキルは、好ましくは C_{1-4} アルキルである。また、 R^{503} が表す置換アルキルは、好ましくは C_{1-4} アルキルであり、置換基の例としては水酸基およびカルボキシ基が挙げられる。さらに、 R^{504} が表す置換アルキルは、好ましくは C_{1-4} アルキルであり、置換基の例としては水酸基およびカルボキシ基が挙げられる。また、 R^{502} および R^{504} が表す置換フェニルの置換基の例としては水酸基およびカルボキシ基が挙げられる。

式中、Mは前記と同義である。また、 k および l は独立してそれぞれ0～1であり、 m は1～4であるが、但し $2 \leq k + l + m \leq 4$ であり、 n は0～15の整数であるが、但し R^{502} が水酸基を表す場合、 n は5～15の整数を示す。

前記式(XV)が表す染料の具体例としては次のものが挙げられる。





シアンインク組成物への上記染料の含有量は、1.5～6.0重量%程度が好ましく、より好ましくは2.5～4.5重量%の範囲である。

シアンインク組成物は、上記の染料と、水と、水溶性有機溶媒とから基本的になる。

水溶性有機溶媒としては、前記イエローインク組成物について挙げたものと同様のものが挙げられる。また、その添加量についても同様であってよい。

また、このシアンインク組成物においても、イエローインク組成物について挙げた他の有機溶媒成分を添加することができる。その添加量についても同様であってよい。更に、このシアンインク組成物においても、イエローインク組成物と同様に、さらに多価アルコール低級アルキルエーテルを含むことができる。多価アルコール低級アルキルエーテルの好ましい例としては、イエローインク組成物について挙げたものと同様であってよい。また、その添加量についても同様であってよい。

さらに、このシアンインク組成物においても、上記した式で表されるアセチレングリコールを含むことができる。その好ましい例および添加量についてもイエローインク組成物と同様であってよい。

さらに、このシアンインク組成物においても、イエローインク組成物の場合と

同様、多価アルコール低級アルキルエーテルとアセチレングリコールとを組み合わせの利点を享受することができる。この併用によって、被記録材に付着したインク組成物が速やかに浸透し、カラーインクジェット記録においてしばしば問題とされる、隣接するドット間の混色などによる印字品質の劣化を有効に防止できる。

また、このシアンインク組成物においても、記式 (XIII) および式 (XIV) で表される染料が、基 COOM を有するものである場合、(a) 沸点が $-40^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ のアミン類、(b) 沸点が 90°C 以上のアミン類、および (c) 無機塩機からなる群から選択される二以上の成分を含んでなることができる。これら成分の添加によって、ノズルの目詰まりの防止および印刷物の耐水性をより高い次元で実現することができる。その添加量およびインク組成物の pH は、イエローインク組成物の場合と同様であってよい。

さらにこのシアンインク組成物にあっても、イエローインク組成物と同様に、その種々の特性を改善するための添加剤を含んでなることができる。その好ましい具体例はイエローインク組成物について挙げたものと同様であってよい。

このシアンインク組成物は、常法に従って製造することができる。例えば、各成分を充分混合溶解し、孔径 $0.8\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理してインクを調製する。

インクセットに好ましく用いられるブラックインク組成物

更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるイエローインク組成物およびマゼンタインク組成物とともに組み合わせて好ましく用いられるブラックインク組成物には、次の三つのブラックインク組成物が含まれる。これらブラックインク組成物の利用によって、普通紙においても良好なカラー画像が実現できる。さらに、色の境界領域における混色によるにじみ、カラーブリード、を有効に防止することができる。

第一の態様によるブラックインク組成物

本発明の第一の態様によるインク組成物は第一の染料群と第二の染料群とを含んでなる。

これら二つの染料群を組み合わせることで、良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。さらに、普通紙と呼ばれるオフィスや学校、家庭で使用されるコピー紙、レポート用紙、ボンド紙、便箋、はがき、伝票用紙などにおいても良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。

これら第一の染料群と、第二の染料群とのインク組成物中の存在比は、上記利点を得られる範囲で適宜決定されてよいが、例えば第一の染料群と、第二の染料群とのインク組成物中の重量比が1 : 0.1 ~ 1 : 0.5の範囲にあるのが好ましい。

また、インク組成物への全染料の添加量についても上記利点を得られる範囲で適宜決定されてよいが、例えば1 ~ 25重量%程度が好ましく、より好ましくは2 ~ 10重量%程度である。

第一の染料群は、前記式 (I) で表される染料であって、 R^1 がアゾ基に対して m -位の $PO(OM)_2$ を表す染料と、 R^1 がアゾ基に対して m -位の $COOM$ を表す染料とを含んでなる。

式 (I) において、 X および Y が表す C_{1-4} アルコキシは、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基である。

また、式 (I) において、 M が表すアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。また、 M が表す有機アミン類としては例えばモノー、ジー、またはトリー低級アルキル置換（好ましくは C_{1-4} アルキル置換）アミン、アリルアミン、モルホリン、ピペリジンなどが挙げられ、さらに具体的にはメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジ

エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミンが挙げられる。

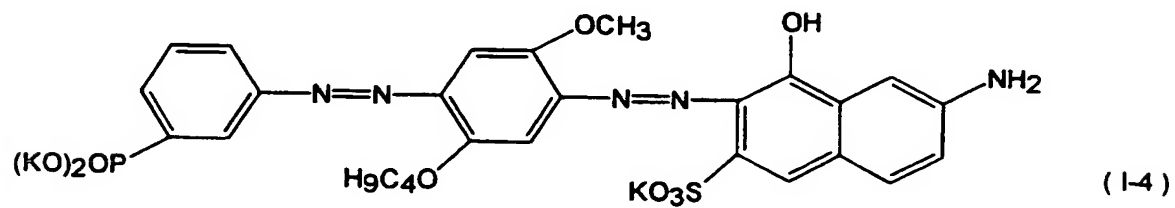
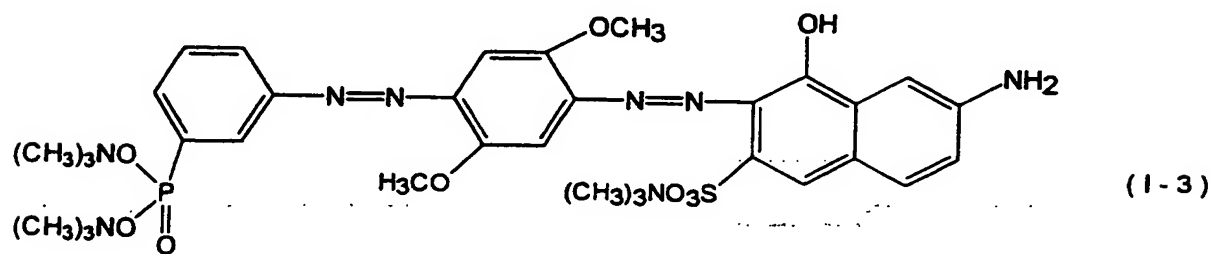
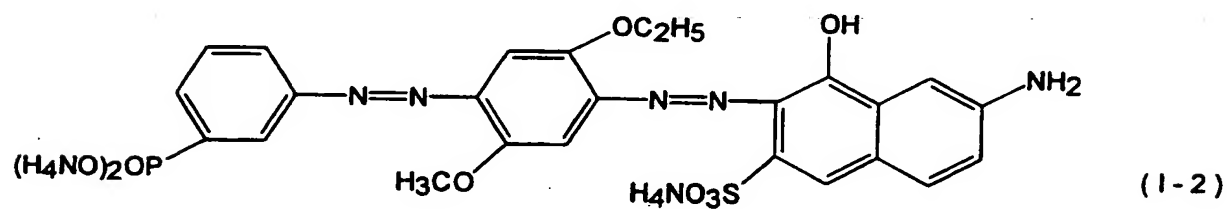
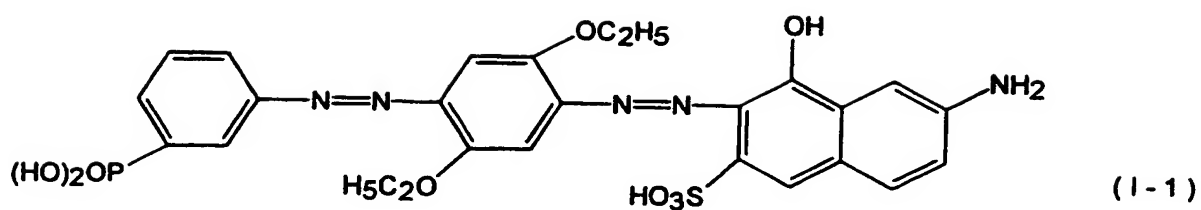
本発明の好ましい態様によれば、この第一の染料群として、式 (I) において R^1 が m -位の $PO(OM)_2$ を表す染料と、式 (I) において R^1 が m -位の $COOM$ を表す染料とを、その重量比で $1:0.6 \sim 1:1.5$ の範囲で含んでなるのが好ましい。このような第一の染料群を利用することで、保存安定に優れたインク組成物を実現できる。より具体的には、保存中析出物を発生させないインク組成物が得られる。

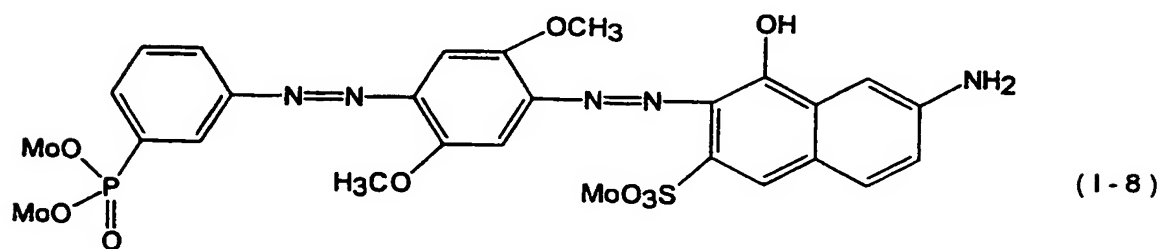
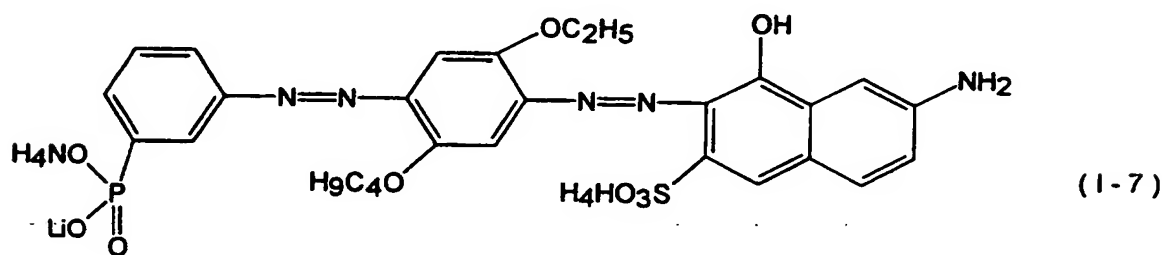
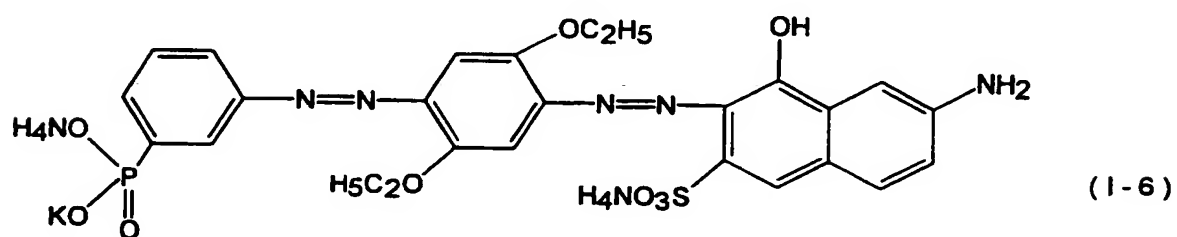
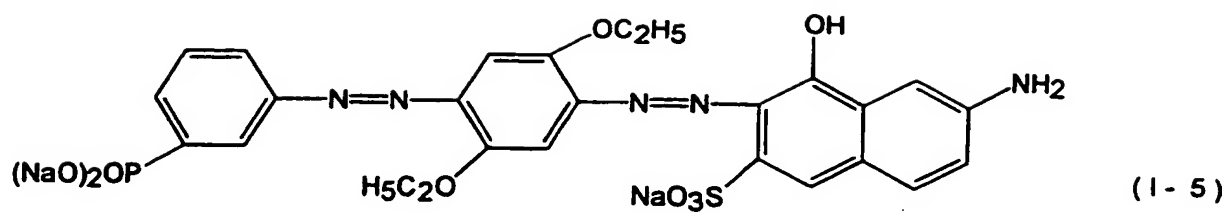
この第一の染料群を構成する式 (I) において R^1 がアゾ基に対して m -位の $PO(OM)_2$ を表す染料は、特公平5-80956号公報に開示された染料群に包含されるリン酸基を有するジスアゾ染料である。この染料は、染料構造中にリン酸基を有するため、紙などのセルロース繊維に対する染着性が良好で、耐水性に優れる。また、同時にスルホン酸基のような水溶性の酸基を有するため、水性液媒体に対する溶解性に優れる。水に対する溶解性は水溶媒の pH により異なるが、 $pH 7.5 \sim 11$ 、好ましくは $pH 8.5 \sim 10$ で良好な溶解性を示し、酸性 pH では難溶性となる。この染料の合成は、例えば次のように行うことができる。すなわち、 m -アミノベンゼンホスホン酸を常法によりジアゾ化し、2,5-ジ C_{1-4} アルコキシ置換アニリンとカップリングすることによりアミノ基を有するモノアゾ化合物を生成する。これを単離し、または引き続き、常法によりジアゾ化して、 γ 酸 (2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸) とカップリングすることにより得ることができる。

また、第一の染料群を構成する式 (I) において R^1 が m -位の $COOM$ を表す染料は、特開平5-262998号公報または特開平5-125318号公報に開示されているカルボン酸基を有するジスアゾ染料である。この染料は、染料

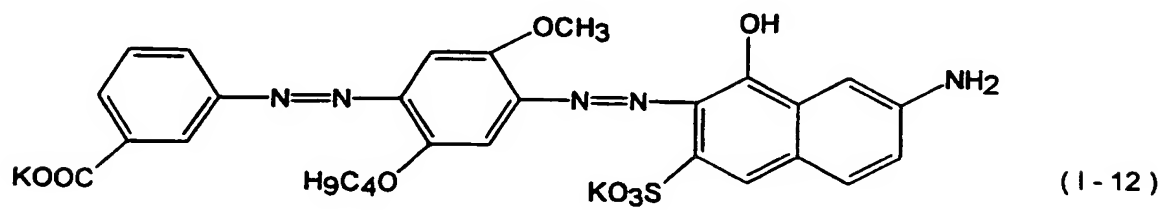
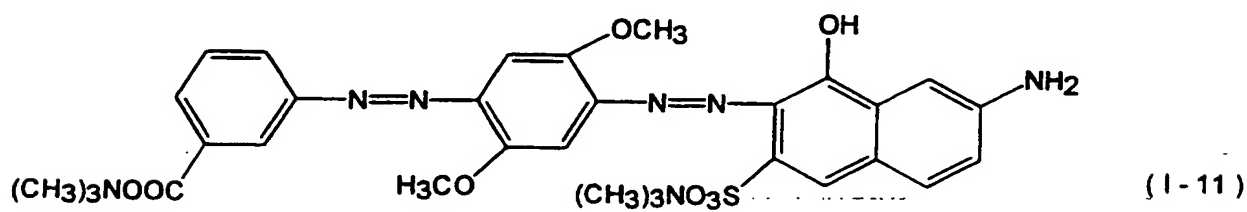
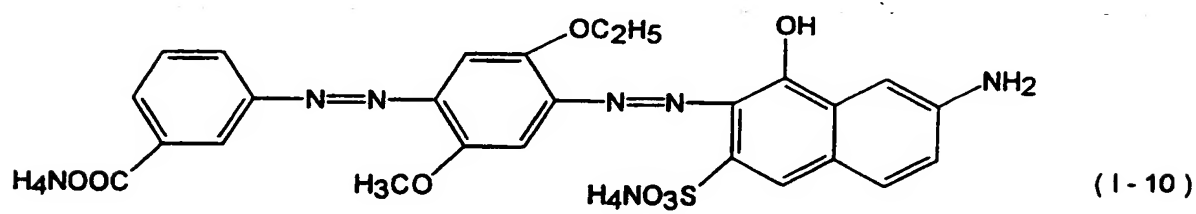
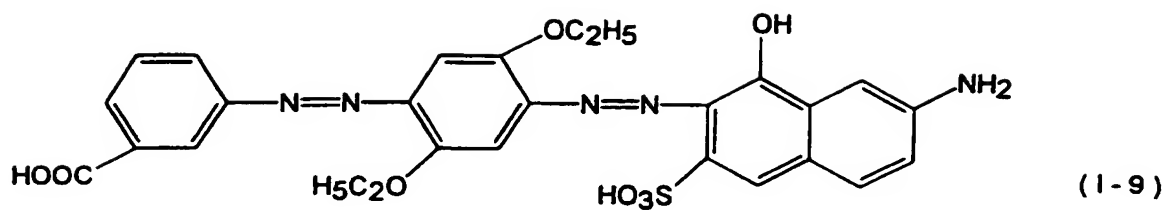
構造中にカルボン酸基を有するため、耐水性が良好である。また、同時にスルホン酸基のような水溶性の酸基を有するため、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で水性液媒体に溶解する。pH 6 以下では不溶となる。pH 8.0～10 において良好な溶解性を有する。この染料の合成は、例えば次のように行うことができる。すなわち、m-アミノベンゼンカルボン酸を常法によりジアゾ化し、2,5-ジC₁₋₄ アルコキシ置換アニリンとカップリングすることによりアミノ基を有するモノアゾ化合物を生成する。これを単離し、または引き続き、常法によりジアゾ化して、 γ 酸（2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸）とカップリングすることにより得ることができる。

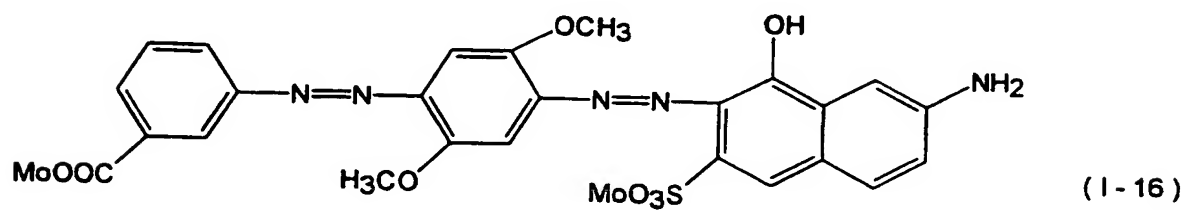
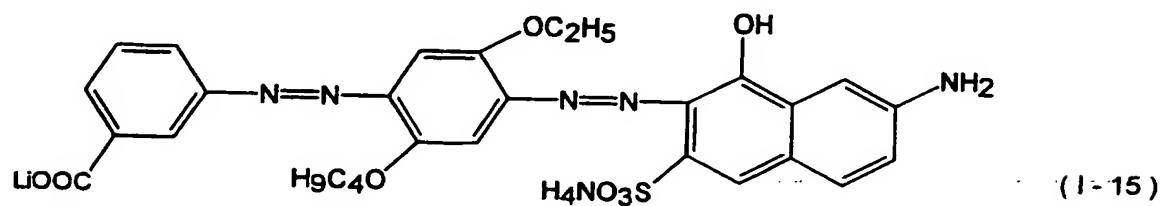
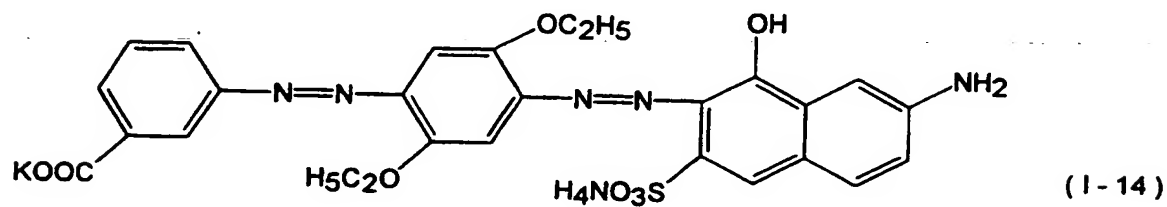
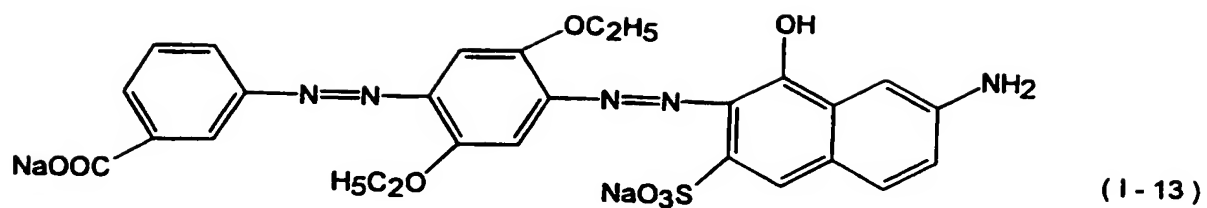
本発明において好ましく利用される式 (I) において R¹ がアゾ基に対して m-位の PO (OM)₂ を表す染料および式 (I) において R¹ が m-位の COOM を表す染料の具体例としては次のものが挙げられる。



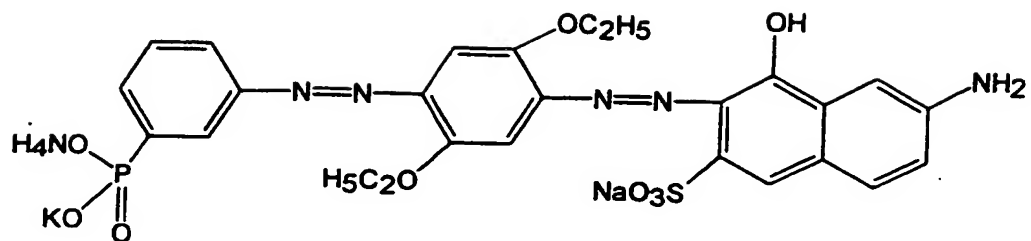


Mo=morpholinium

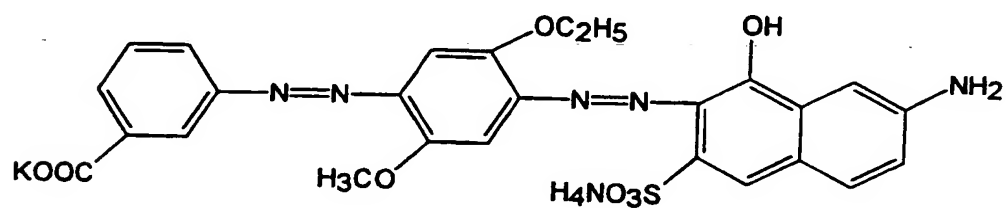




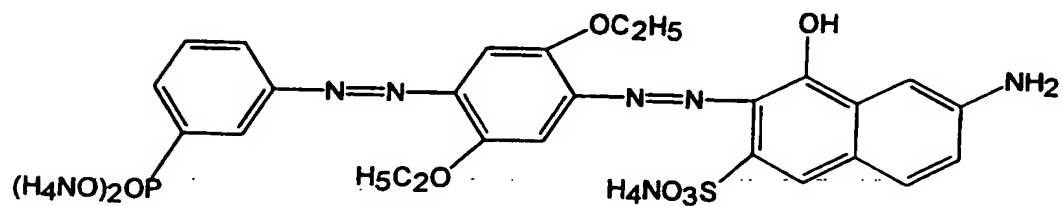
Mo=morpholinium



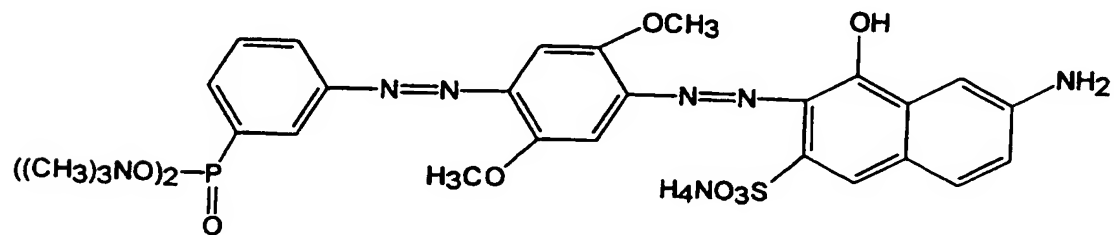
(I-17)



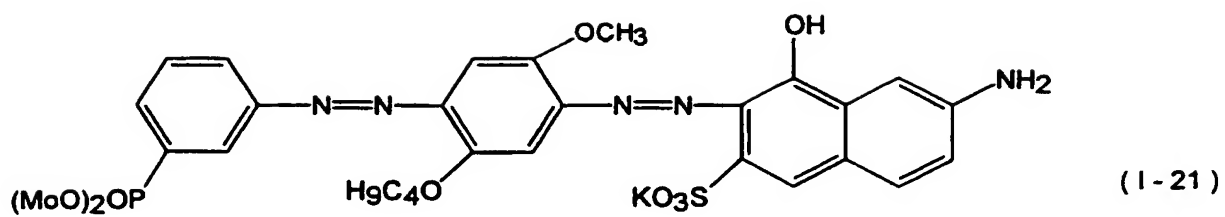
(I-18)



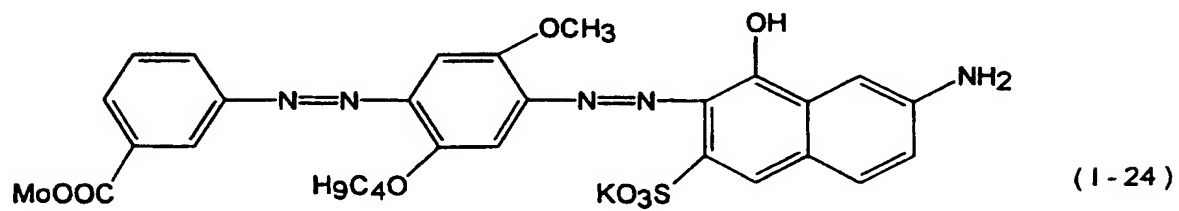
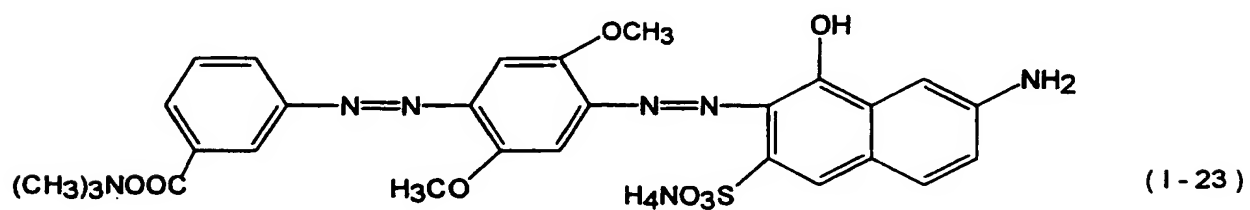
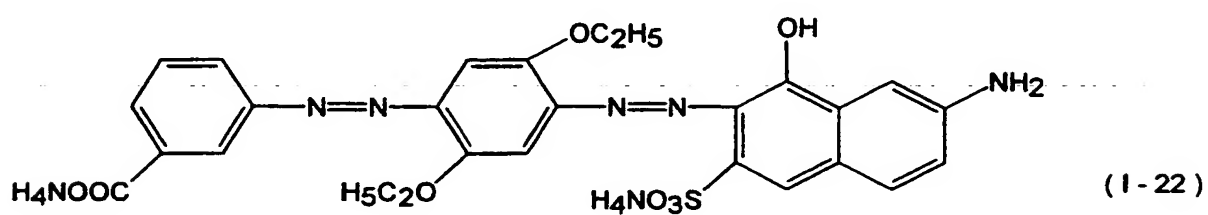
(I-19)



(I-20)

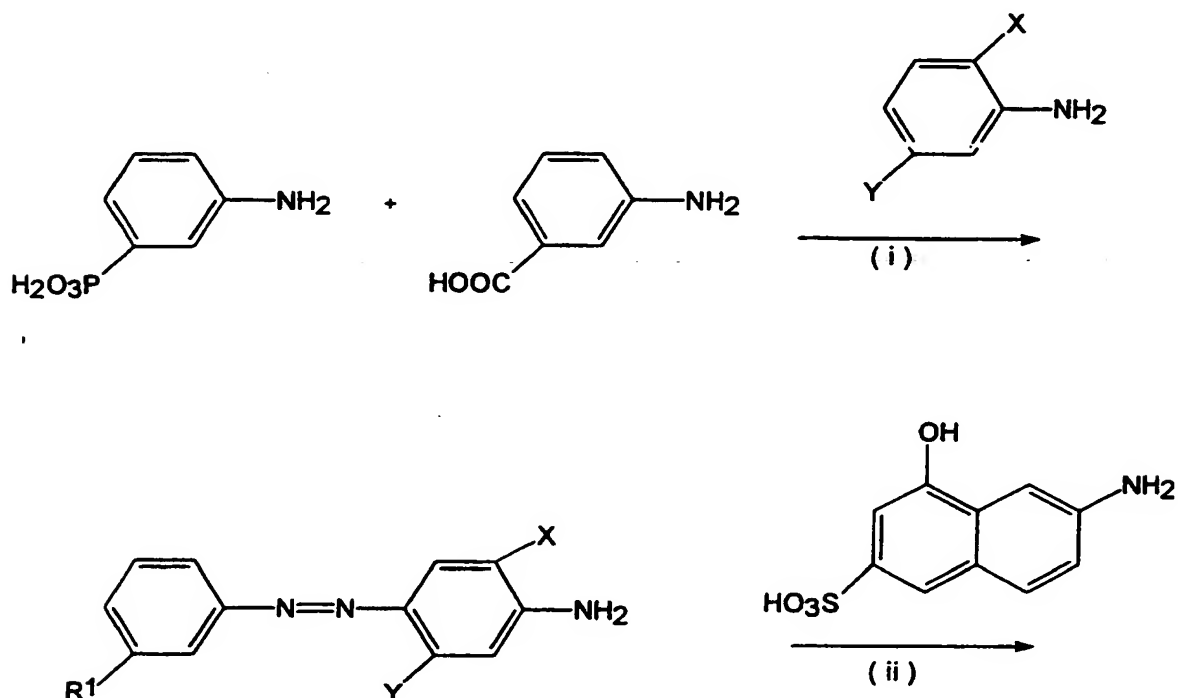


Mo=morpholinium



Mo=morpholinium

第一の染料群を構成する上記二つの染料は、それぞれ個別に合成されて混合されてもよいが、上記二つの染料の混合物として同時に合成されてもよい。そのような同時合成の方法としては、次のスキームに記載の方法が挙げられる。



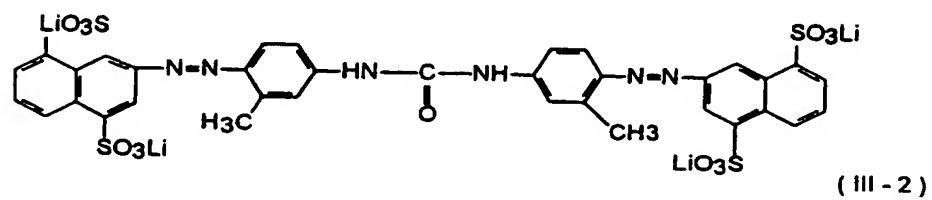
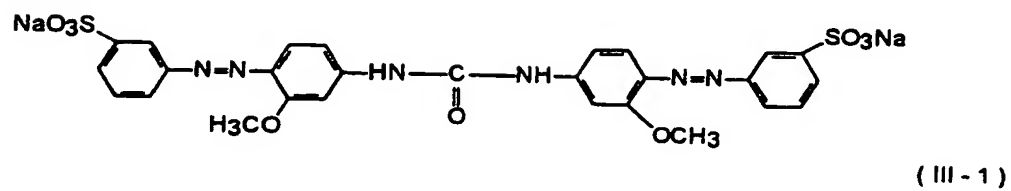
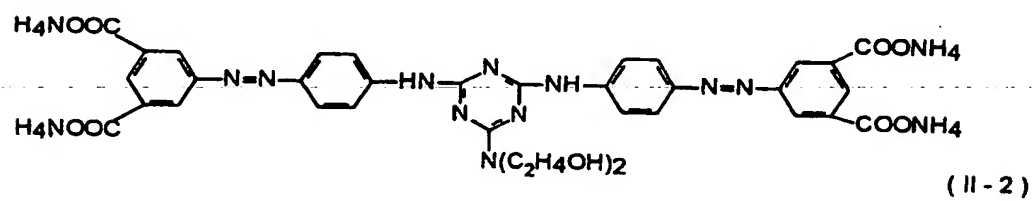
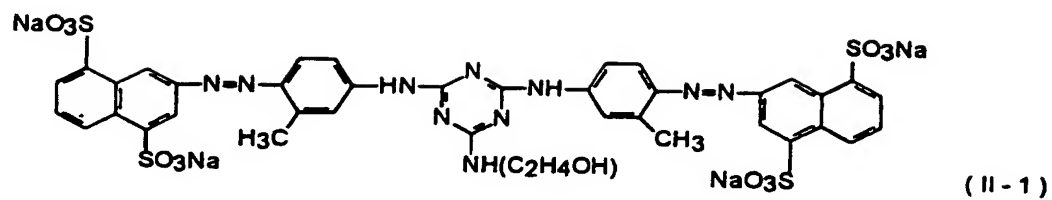
工程 (i) において、*m*-アミノベンゼンホスホン酸と*m*-アミノベンゼンカルボン酸との混合アミンを、例えば温度 0～5℃で、同時にジアゾ化する。次に、工程 (ii) において、2, 5-ジアルコキシ置換アニリンと、例えば温度 0～5℃、pH 0.5～3.5で、カップリング反応を行う。工程 (iii) において、得られたモノアゾ化合物を、例えば温度 25～35℃で、ジアゾ化し、続いて温度 5～15℃、pH 9～10において、 γ 酸 (2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸) とカップリング反応を行う。

本発明の第一の態様において用いられる第二の染料群は、前記式 (II) で表される染料および／または前記式 (III) で表される染料からなる。

これら第二の染料群に属する染料は公知であり、例えば特開平 4-23397

5号公報、カラーインデックス (THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS) に記載されている。

本発明において好ましく利用される第二の染料群に包含される染料の具体例としては次のものが挙げられる。



本発明の好ましい態様によれば、式（I）におけるMが揮発性を有する化合物の陽イオンを表し、式（II）および／または式（III）におけるMがアルカリ金属の陽イオンである組み合わせが、印字の耐水性およびノズルの目詰まり防止の観点から好ましい。ここで、揮発性を有する化合物とは、アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、アリルアミン、モルホリン、ピペリジンおよびその混合物があげられる。

本発明の第一の態様によるインク組成物は、上記の染料群と、水と、有機溶媒とから基本的になる。

本発明の好ましい態様によれば、有機溶媒として含窒素環状化合物および多価アルコールとが、上記の染料群と組み合わせて用いられるのが好ましい。

含窒素環状化合物の添加によって、染料の溶解を安定化させ、さらにノズルの目詰まりを防止し印字を安定に行うことができる。さらに染料の発色を補助し、また印字の耐水性を向上させるとの利点が得られる。その添加量は1～30重量％程度が好ましく、より好ましくは3～20重量％である。含窒素環状化合物の具体例としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、およびこれらの混合物などがあげられる。

また、多価アルコールの添加によって、ノズルの目詰まりがより有効に防止されるとの利点が得られる。その添加量は1～30重量％程度が好ましく、より好ましくは3～20重量％である。多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタン

ジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン、およびそれらの混合物が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、本発明の第一の態様のインク組成物は、ノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤を含んでなる。この添加によって、インクの速やかな定着（浸透性）と、1ドットの真円度を保つことができるという利点がえられる。

本発明において用いられる具体的なノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、サーフィノール465、サーフィノール104、オルフィンSTG（以上 日信化学社製 商品名）等が挙げられ、特にオルフィンSTGが効果的である。その添加量は0.05～3重量％程度が好ましく、より好ましくは0.5～2重量％である。

本発明の好ましい態様によれば、本発明の第一の態様のインク組成物は、グリコールエーテル類を含んでなる。この添加によって、インクの浸透性がより増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣合うカラーインクとの境界のブリードを減少させることができ、非常に鮮明な画像を得ることができる。

本発明において用いられるグリコールエーテル類としては、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。その添加量は3～30重量％程度が好ましく、より好ましくは5～15重量％である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物のpHがトリ（ヒドロキシアルキル）アミンの添加によって調整されるのが好ましい。pHの調整方法としては、KOHやNaOHなどの無機塩基を用いる方法、または、アミン類などの有機塩

基を用いる方法が考えられる。無機塩基はある添加量から急激にpHの上昇を起こす場合があり、制御が困難なことがあり、また固体であるためにインク組成物中に無機塩基自体の析出を生じノズルの目詰りを起こす原因となる場合がある。また、有機塩基は窒素原子が正にチャージするために染料などと反応してしまうおそれがある。これら無機塩基および有機塩基のいずれの使用にあっても上記した問題が発生しないよう留意が必要である。一方で、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンは、上記の問題の発生が少ないことからその利用が好ましい。その添加量は、求められるpHおよびその他のインク組成物の特性を勘案して適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～2重量%程度であり、より好ましくは0.3～1重量%程度である。

更に本発明の好ましい態様によれば、前記したトリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に、更に元素周期I a族からなる群より選択される金属元素の水酸化物を少なくとも1つ含んでなるのがより好ましい。この水酸化物は上記の無機塩基に属するが、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に用いた場合、目詰り回復性がより改善される。さらに、前記した無機塩基のみでpH調整を行う場合に比べ、析出物の発生が少なく、更にpHの変化も起こらないとの利点が見られる。金属水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOHなどが水への溶解性も高く、好適である。その添加量はインクの特長、特に目詰り回復性が改善される範囲で適宜決定されてよいが、0.01～1重量%程度が好ましい。

また、本発明による第一の態様のインク組成物には、耐水性、黒色再現性の効果を損なわない範囲で、さらに染料が添加されても良い。また、必要に応じて、低級アルコール類、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

本発明によるインク組成物をインクジェット記録方法に用いる場合、良好な応答性、吐出安定性、適当なドットの広がりおよび良好なその真円度などを実現す

るために、インク組成物の粘度は0～50℃の動作時温度において30 mPa・s以下が好ましく、より好ましくは1.2～20 mPa・s程度であり、またインク組成物の表面張力は0～50℃の動作時温度において20～40 mN/m程度であるのが好ましい。

本発明の第一の態様によるインク組成物は、常法に従って製造することができる。例えば、各成分を充分混合溶解し、孔径約0.8 μmのメンブランフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理してインクを調製する。

第二の態様によるブラックインク組成物

本発明の第二の態様によるインク組成物は、上記式(I)で表される染料であって、R¹がアゾ基に対してm-位のPO(OM)₂またはCOOMを表す染料と、上記式(VI)で表される染料とを含んでなる。

これら二つの染料群を組み合わせることで、良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。さらに、普通紙と呼ばれるオフィスや学校、家庭で使用されるコピー紙、レポート用紙、ボンド紙、便箋、はがき、伝票用紙などにおいても良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。

式(I)で表される染料と式(VI)で表される染料とのインク組成物中の存在比は、上記利点が得られる範囲で適宜決定されてよいが、例えば式(I)で表される染料と式(VI)で表される染料とを重量比4:1～1:10の範囲で含有してなるのが好ましく、より好ましくは3:1～1:5の範囲である。

また、染料のインク組成物への添加量についても上記利点 that 得られる範囲で適宜決定されてよいが、例えば1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは2.5～10重量%程度である。

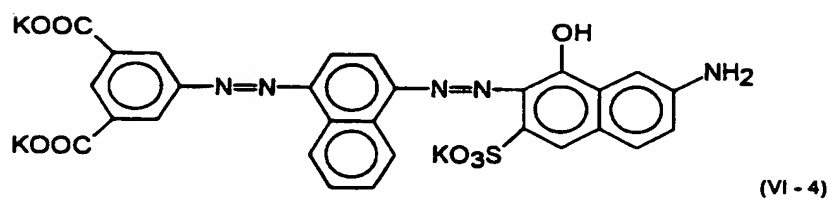
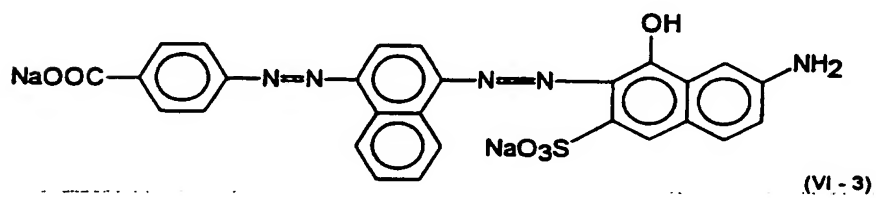
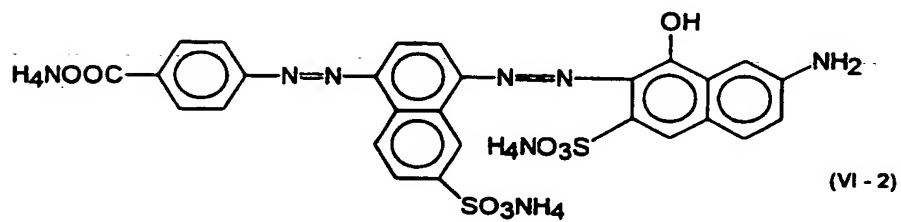
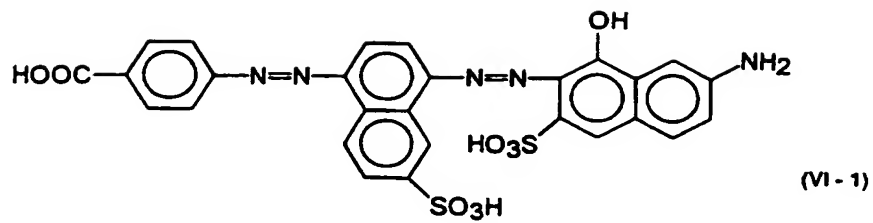
本発明の第二の態様によるインク組成物に用いられる前記式(I)で表される染料は、前記本発明の第一の態様において説明されたものと同義であってよい。

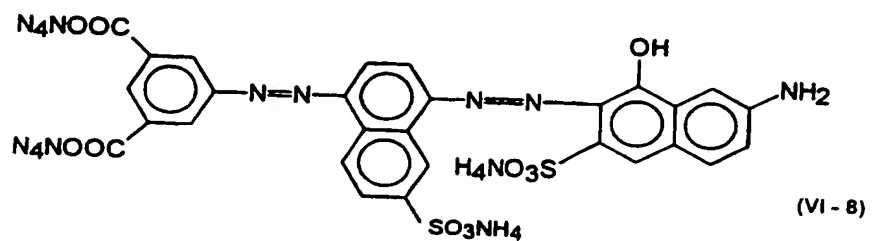
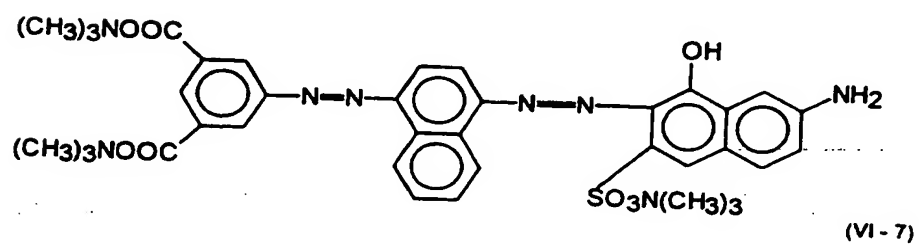
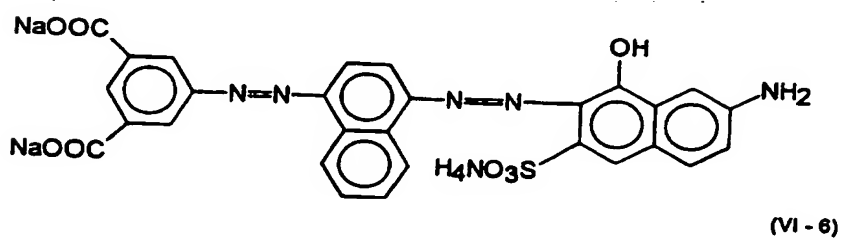
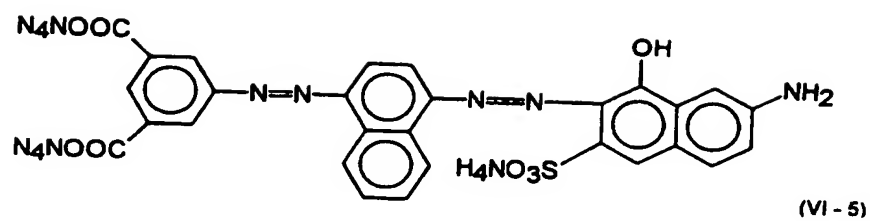
またその好ましい具体例も同一であってよく、従って、好ましい具体例としては上記(I-1)～(I-24)の染料が挙げられる。また、本態様においては、式(I)で表される染料とは、 R^1 がアゾ基に対して m -位の $PO(OM)_2$ を表す染料および R^1 がアゾ基に対して m -位の $COOM$ を表す染料のいずれであってもよい。

本発明の好ましい態様によれば、式(I)中の M が、アンモニウム、置換アンモニウム、モルホリニウム、またはピペリジニウムなどの揮発性のアルカリ塩であるのが好ましい。これらの利用により印刷物の耐水性がより改善されるからである。このような塩の形成に使用されるアミンの例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミン、アリルアミン、モルホリン、ピペリジンおよびその混合物が挙げられる。但し、式(I)の染料が完全にアンモニウム塩、置換アンモニウム塩、モルホリニウム塩、ピペリジニウム塩である必要はなく、アルカリ金属塩との混合物であってもよい。その場合、染料全体に対するアルカリ金属塩の比率は50%以下であることが好ましい。

本発明の第二の態様において用いられる前記式(VI)で表される染料は、米国特許第4963189号明細書、米国特許第5203912号明細書に記載された公知の染料である。

前記式(VI)で表される染料の好ましい具体例としては次のものが挙げられる。





式 (VI) で表される染料は、上記したとおり、米国特許第 4 9 6 3 1 8 9 号明細書、米国特許第 5 2 0 3 9 1 2 号明細書に記載されてものであることから、それらの記載を参照して製造することができる。また、特開平 2-1 4 0 2 7 0 号公報、カラーインデックス第 3 版 (Colour Index, Third Edition, The society of Dyers and Colourists) に記載の方法によっても製造することができる。

上記の式 (I) および式 (VI) で表される染料は、特公平 5-8 0 9 5 6 号公報または、特開平 5-2 6 2 9 9 8 号公報、特開平 5-1 2 5 3 1 8 号公報、米国特許第 4 9 6 3 1 8 9 号明細書、米国特許第 5 2 0 3 9 1 2 号明細書などで公知の通り、溶解のためには添加されたインク組成物は塩基性であることが求められる。従って、本発明によるインク組成物においても、その pH が塩基性に調整されてなるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は pH は 8. 5 ~ 1 1 の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは 8. 5 ~ 1 0 の範囲である。

本態様によるインク組成物は、上記の染料群と、水と、有機溶媒とから基本的になる。

本発明の好ましい態様によれば、インクの速やかな定着 (浸透性) を得ると同時に、カラー印刷に於けるブリードを防止するのに効果的な添加剤として、グリコールエーテル類の添加が好ましい。グリコールエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。その添加量は、インクの浸透性およびブリード防止の能力の効果をえられる範囲で適宜決定されてよいが、式 (I) で表される染料およ

び式 (IV) で表される染料は、グリコールエーテル類には難溶または不溶であることからその過剰の添加はノズルの目詰りを生じるおそれがあるため、3～30重量%程度が好ましく、より好ましくは5～15重量%程度である。

また本態様のインク組成物においても、第一の態様のインク組成物と同様の理由から、ノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤の添加が好ましい。その具体例としては、先に第一の態様について記載のものが挙げられる。その添加量も同様に適宜決定されてよいが、本態様においては0.05～5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%程度である。

本態様においても、第一の態様によるインク組成物の場合と同様の理由から、インク組成物のpHは、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンの添加によって調整されるのが好ましい。その添加量についても同様であってよい。

更に本態様においても、第一の態様によるインク組成物の場合と同様の理由から、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に、更に元素周期Ia族からなる群より選択される金属元素の水酸化物を少なくとも1つ含んでなるのがより好ましい。その添加量についても同様であってよい。

また、本発明による第二の態様のインク組成物にあっても、第一の態様のインク組成物と同様に、耐水性、黒色再現性の効果を損なわない範囲で、さらに染料が添加されても良い。また、必要に応じて、低級アルコール類、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

本発明によるインク組成物をインクジェット記録方法に用いる場合、上記した本発明の第一の態様によるインク組成物と同様の粘度および表面張力を有するモノであることが好ましい。

また、本態様のインク組成物も、上記した本発明の第一の態様によるインク組成物と同様の方法によって製造することができる。

第三の態様によるブラックインク組成物

本発明による第三の態様によるインク組成物は染料群Aと染料群Bとの二種類の染料を含んでなる。

これら二つの染料群を組み合わせることで、良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。さらに、普通紙と呼ばれるオフィスや学校、家庭で使用されるコピー紙、レポート用紙、ボンド紙、便箋、はがき、伝票用紙などにおいても良好な黒色を再現でき、さらに耐水性ある印刷物の実現が可能となった。

染料群Aと染料群Bとのインク組成物中の存在比は、上記利点を得られる範囲で適宜決定されてよいが、重量比で1 : 0.1 ~ 1 : 0.5の範囲で含有してなるのが好ましい。

また、染料のインク組成物への添加量についても上記利点を得られる範囲で適宜決定されてよいが、例えば1 ~ 25重量%程度が好ましく、より好ましくは3 ~ 15重量%程度である。

本態様において染料群Aは、前記式(I)で表される染料と、前記式(VI)で表される染料とを含んでなる。

ここで、前記式(I)で表される染料は、前記本発明の第一の態様において説明されたものと同義であってよい。本態様においては、式(I)で表される染料とは、 R^1 の置換位置は特に特定されないが、アゾ基に対してm-位の $PO(O M)_2$ または $COOM$ を表す染料が好ましい。さらに、その好ましい具体例も第一の態様のものと同一であってよく、従って、好ましい具体例としては上記(I-1) ~ (I-24)の染料が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、本態様のインク組成物は、式(I)で表される染料と、式(VII)で表される染料とを、重量比4 : 1 ~ 1 : 10の範囲で含んでなるのが好ましく、より好ましくは3 : 1 ~ 1 : 5である。重量比が上記範

囲にあることで、染料群Aの水性溶媒への溶解性が良好となるとともに、溶解安定性も向上するので好ましい。

染料群Aのインク組成物への添加量は適宜決定されよいが、例えば1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは2.5～10重量%程度である。

本態様において染料群Bは、前記本発明の第一の態様において説明された第二の染料群と同義である。すなわち、前記式(II)で表される染料および／または前記式(III)で表される染料からなる。さらに、その好ましい具体例も第一の態様のものと同一であってよく、従って、好ましい具体例としては上記(II-1)、(II-2)、(III-1)、および(III-2)の染料が挙げられる。

本態様においても、本発明の第一の態様によるインク組成物と同様に、式(I)におけるMが揮発性を有する化合物の陽イオンを表し、式(II)および／または式(III)におけるMがアルカリ金属の陽イオンである組み合わせが、印字の耐水性およびノズルの目詰まり防止の観点から好ましい。揮発性を有する化合物としては、第一の態様の場合と同様のものが挙げられる。

さらに、本態様によるインク組成物は、上記の染料群と、水と、有機溶媒とから基本的になる。

本態様においても、本発明の第一の態様によるインク組成物と同様の理由から、有機溶媒として含窒素環状化合物および多価アルコールとが、上記の染料群と組み合わせて用いられるのが好ましい。それらの具体例および添加量は第一の態様によるインク組成物と同様であってよい。

また、本態様においても、第一の態様によるインク組成物と同様の理由から、ノニオン性アセチレングリコール系界面活性剤を含んでなるのが好ましい。その具体例およびその添加量は第一の態様によるインク組成物と同様であってよい。

また、本態様においても、第一の態様によるインク組成物と同様の理由から、グリコールエーテル類を含んでなるのが好ましい。それらの具体例および添加量

は第一の態様によるインク組成物と同様であってよい。

本態様においても、第一の態様によるインク組成物の場合と同様の理由から、インク組成物のpHは、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンの添加によって調整されるのが好ましい。その添加量についても同様であってよい。

更に本態様においても、第一の態様によるインク組成物の場合と同様の理由から、トリ（ヒドロキシアルキル）アミンと共に、更に元素周期I a族からなる群より選択される金属元素の水酸化物を少なくとも1つ含んでなるのがより好ましい。その添加量についても同様であってよい。

また、本発明による第三の態様のインク組成物にあっても、第一の態様のインク組成物と同様に、耐水性、黒色再現性の効果を損なわない範囲で、さらに染料が添加されても良い。また、必要に応じて、低級アルコール類、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

本発明によるインク組成物をインクジェット記録方法に用いる場合、上記した本発明の第一の態様によるインク組成物と同様の粘度および表面張力を有するモノであることが好ましい。

また、本態様のインク組成物も、上記した本発明の第一の態様によるインク組成物と同様の方法によって製造することができる。

[実施例]

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

実施例A

次の第1表に記載のインク組成物を調製した。

表中、実施例とされるインク組成物は、本発明によるイエローインク組成物で

ある。また、表中の数値は重量%を表し、組成の残量はイオン交換水である。

第 1 表

	実施例 A					
	1	2	3	4	5	6
Y-1	0.8	0.5	1.5			
Y-2		1.5			0.8	1.0
Y-3				1.2	1.5	
Y-4	1.2		1.5			
Y-5				1.0		
Y-6				0.5		1.5
C.I.アシッドイエロー23						
TEGmBE		12		8	15	
DEGmBE	10		10			5
ジエチレングリコール	25	10		10	15	
グリセリン			10	10	5	15
2-ピロリドン		5	5			5
トリエタノールアミン	0.1	0.9	0.1	0.9	0.9	0.9
水酸化カリウム					0.1	0.1
アンモニア水 3wt%		3		3	5	3
サーフィノール 465		0.8		0.8		1.8
サーフィノール TG	0.8		0.8		1.0	
Proxel XL-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表中、TEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテル、DEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロキセルXL-2はゼネカ株式会社製防かび剤である。

印字評価試験

上記インク組成物を用いて、以下の印字評価試験を行った。なお、以下の印字評価試験は、圧電素子の振動作用により液滴を発生させて記録を行うオンデマンドタイプの試作インクジェットヘッド（ノズル径 $30\mu\text{m}$ 、64ノズル）を、駆動周波数7.2kHz、圧電素子駆動電圧25V、解像度360ドット/インチの条件で用い、インク重量 $0.04\mu\text{g}$ /ドットで印字を行った。

画質評価には以下の記録紙を用いた。

- (1) インクジェット用スーパーファイン用紙（エプソン販売（株））
- (2) インクジェット用光沢フィルム（エプソン販売（株））
- (3) Xerox 4024（Xerox社）
- (4) Xerox P（富士ゼロックス（株））
- (5) Canon PBペーパー（キャノン販売（株））

試験A1：色相

実施例および比較例の各インク組成物について、記録紙に対しイエローのベタ印字（塗りつぶし印字）を行った。

色相は得られたベタ印字の印字画像（ $3\times 3\text{cm}$ ）について、CIE（Commission International de l'Eclairage）で規定されている色差表示法の $L^*a^*b^*$ 表色系をマクベスCE-7000分光光度計（Macbeth社製）を用いて測定し、その測定値と次のISO 2845-1975の色調基準値との色差を次の式（i）から求めた。

第 2 表

	イエロー	マゼンタ	シアン	レッド	グリーン	ブルー	ブラック
L^*	90.7	48.4	53.9	47.4	47.6	19.2	28.6
a^*	-18.4	78.1	-19.1	70.3	-74.1	35.5	0.1
b^*	91.1	-7.1	-54.2	47.5	23.2	-53.0	-2.5

$$\Delta E^* a b = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (i)$$

↑

得られた記録紙(1)～(5)の色差 $\Delta E^* a b$ の平均値を求め、イエローの色相を以下の基準で判定した。

- ◎：色差 $\Delta E^* a b$ がいずれも 10 以下である場合
- ：色差 $\Delta E^* a b$ が 10 を越え 20 以下である場合
- ×：色差 $\Delta E^* a b$ が 20 を越える場合

試験 A 2：耐水性（その 1）

試験 A 1 において得られた記録紙（1）および（4）のベタ印字の印字サンプルを水道水に 10 秒間浸漬し、引き上げ自然乾燥させた。その後、 $\Delta E^* a b$ を試験 A 1 に準じて測定した。こうして得られた値と、試験前の測定値との色差を、上記式（i）から求めた。その値を以下の基準で判定した。

- ◎：色差 $\Delta E^* a b$ がいずれも 10 以下である
- ：色差 $\Delta E^* a b$ が 10 を越え 20 以下である
- ×：色差 $\Delta E^* a b$ が 20 を越える場合

試験 A 3：耐水性（その 2）

記録紙（1）および（2）に、duty 100%、200%、300%のイエローベタ印字の内側に白抜き文字を有するパターンを印刷した。得られた印字物

を40℃、90%RHの環境に2時間放置した。その後、印刷部分のにじみを次の基準に従って判定した。

- ◎：にじみなし
- ：わずかににじみがある
- ×：にじみがある

試験A4：耐光性

コート層を設けたインクジェット用スーパーファイン用紙（エプソン販売株式会社）および普通紙：Xerox-P（富士ゼロックス株式会社）に、試験A1と同様に印刷を行った後、キセノンテスト（島津製作所）で60時間光を照射した。照射前後における ΔE^*ab を前記式（i）から求め、その値を以下の基準で評価した。

- ◎：色差 ΔE^*ab がいずれも20以下である
- ：色差 ΔE^*ab が20を越え30以下である
- ×：色差 ΔE^*ab が30を越える

試験A5：ノズル目詰まり回復性

インク組成物をヘッドに充填し、印字を行い、各ノズルからインクが吐出していることを印字で確認した。その後、ヘッドをキャップをしない状態で40度の環境に1週間放置した。放置後再度印字を行い、全ノズルの吐出が可能となるまでに要するクリーニング動作の回数を次の基準に従って判定した。

- ◎：1回
- ：2～3回
- ×：4回以上

上記の試験A 1～6の評価結果は次の表に示される通りであった。

第 3 表

	試験A 1	試験A 2	試験A 3	試験A 4	試験A 5
実施例A 1	◎	◎	○	◎	◎
実施例A 2	◎	◎	◎	○	○
実施例A 3	◎	◎	○	◎	◎
実施例A 4	◎	◎	◎	◎	◎
実施例A 5	◎	◎	◎	○	○
実施例A 6	◎	◎	◎	◎	◎

実施例B

次の第4表に記載のインク組成物を調製した。すなわち、表に記載の成分を攪拌混合した後、孔径0.8 μ mのメンブレンフィルタを用いてろ過し、インク組成物を得た。

表中、実施例とされるインク組成物は、本発明によるマゼンタインク組成物である。また、表中の数値は重量％を表し、組成の残量はイオン交換水である。

表中、TEGmBEはトリエチレングリコールモノブチルエーテル、DEGmBEはジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロキセルXL-2はゼネカ株式会社製防かび剤である。

印字評価試験

上記インク組成物を用いて、以下の印字評価試験を行った。なお、以下の印字評価試験は、インクジェットプリンターMJ-500C（セイコーエプソン株式会社製）を使用し、インク打ち込み量を 1.41mg/inch^2 に調整して行った。

試験B1：色相

コート層を有するインクジェット用スーパーファイン用紙（エプソン販売株式会社）に、マゼンタのベタ（塗りつぶし）印刷を行った。これらのベタ部分について上記試験A1と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験B2：ノズル目詰まり

印刷操作を行い、印刷ヘッドの全ノズルからインク組成物が吐出されることを確認した。その後、インクカートリッジを装着したまま、印刷ヘッドを取り外し、キャップしないで40℃の環境に7日間放置した。放置後ノズル観察し、インクの固化およびノズル周辺の濡れの有無を確認し、それを次の基準で評価した。

- ◎：固化および濡れなし
- ：微小濡れあり
- ×：固化したインクが突出

試験B3：ノズル回復性

上記試験B2のヘッドをプリンタに取り付け、印刷操作を行った。全ノズルの

吐出が可能となるまでに要するクリーニング動作の回数を、次の基準で評価した。

◎：1回

○：2～3回

×：4回以上

試験B4：耐光性

上記試験A4と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験B5：専用紙および専用フィルム印刷のにじみ

コート層を設けたインクジェット用スーパーファイン用紙（エプソン販売株式会社）およびフィルムにコート層を設けたインクジェット用光沢フィルム（エプソン販売株式会社）を用い、上記試験A3と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

上記試験の評価結果は次の第5表に示される通りであった。

第 5 表

	試験 B 1	試験 B 2	試験 B 3	試験 B 4		試験 B 5					
				専用紙	普通紙	duty = 100%		duty = 200%		duty = 300%	
						専用紙	専用紙	専用紙	専用紙	専用紙	専用紙
実施例 B 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 B 11	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

実施例C

次の第6表に記載のイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物を調製した。

表中、数値は重量%を表し、組成の残量はイオン交換水である。

第 6 表

インク組成		実施例C1		実施例C2		実施例C3	
イエロー 染料	Y-1	1.2				0.8	
	Y-2			1.0			
	Y-4	0.7				1.2	
	Y-5			1.0			
マゼンタ	M-1		2.3				
	M-10						
	M-12				2.3		
	M-14						
染料	C. I. リアクトイブレッド147						
	C. I. リアクトイブレッド180					2.5	
シアン 染料	C-1		6.0				
	C-2				4.5		
	C-3						3.5
ジエチレングリコール	C. I. ダイレクトブル-199						
		25	25	25			
グリセリン				10	10	12	10
				5	5	5	3
2-ピロリドン							
				5	5		
チオジグリコール							
						10	10
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		10	10	10		10	10
						10	10
トリエチレングリコールモノブチルエーテル				12	12	12	
サ-フィノールTG		0.8	0.8	0.8			
サ-フィノール465				1	1	1	0.5
							0.5
エタノール							
2-プロパノール							
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

第 6 表 (つづき)

イ ン ク 組 成		実施例 C4		実施例 C5		実施例 C6	
イエロー 染料	Y-1					1.0	
	Y-2	1.0					
	Y-4	1.0					
	Y-5			1.2		1.2	
マゼンタ 染料	M-1			0.8			
	M-10						
	M-12		2.5				
	M-14				2.0		
シアン 染料	C-1						3.0
	C-1						
イエロー 染料	C-1		1.5				
	C-2				1.0		
	C-3						
	C-1		3.0		3.0		3.5
ジエチレングリコール グリセリン		40	37	30			
					6	5	3.5
2-ピロリドン チオジグリコール					5	5	5
ジエチレングリコールモノブチルエーテル トリエチレングリコールモノブチルエーテル		15	15	15		10	10
					8	8	8
サ-フィノールTG サ-フィノール465							
					1	1	1
エタノール 2-プロパノール					4	4	4
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
						6	6

第 6 表 (つづき)

イ ン ク 組 成		実施例C10		実施例C11		実施例C12	
イエロー	Y-1	0.8				1.3	
	Y-3			0.5		0.5	
染料	Y-4			1.4			
	Y-6	1.0					
	M-1		2.0				
	M-10					1.5	
マゼンタ	M-12			1.8		0.8	
	M-14						
染料	C. 1. リアクティブレッド147		0.5				
	C. 1. リアクティブレッド180			1.0			
	C-1		6.0				
シアン	C-2				2		
	C-3						
染料	C. 1. ダイレクトブルー199				1.5		2.5
ジェチレングリコール		20	20	28		10	10
グリセリン				15	15	12	10
2-ピロリドン				5	5		8
チオジグリコール							
ジェチレングリコールモノブチルエーテル		10	10	10			
トリエチレングリコールモノブチルエーテル				7	7		
サ-フィノールTG		1.5	1.5	1.5			
サ-フィノール465				1.8	1.8	0.1	0.1
エタノール							
2-プロパノール						6	6
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

印字評価試験

上記インク組成物を用いて、以下の印字評価試験を行った。なお、以下の印字評価試験は、上記試験Aで用いた装置および記録用紙を用いて行った。

試験C1：色調再現性

記録紙(1)～(5)に、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、およびブルーのベタ印字(塗りつぶし印字)を行った。ここで、レッドはイエローインクとマゼンタインクとを重ね打ちし、グリーンはイエローインクとシアンインクとを重ね打ちし、ブルーはマゼンタインクとシアンインクとを重ね打ちして形成した。

色調再現性は、得られた各色のベタ印字の印字画像(3×3cm)について、上記試験A1と同様にして評価した。その結果を、以下の基準で評価した。

◎：レッド、グリーン、およびブルーの色差 ΔE^*ab がいずれも20以下である

○：レッド、グリーン、およびブルーの色差 ΔE^*ab がいずれも20を越え30以下である

×：レッド、グリーン、およびブルーの色差 ΔE^*ab が1色でも30を越える

試験C2：耐水性

試験C1において得られた記録紙(1)および(4)のベタ印字の印字サンプルについて、上記試験A2と同様の試験を行い、以下の基準でその結果を評価した。

◎：レッド、グリーン、およびブルーの色差 ΔE^*ab がいずれも20以下である

○：レッド、グリーン、およびブルーの色差 $\Delta E^* a b$ がいずれも20を越え30以下である

×：レッド、グリーン、およびブルーの色差 $\Delta E^* a b$ が1色でも30を越える

試験3C：耐光性

上記試験C1において得られた記録紙(1)および(4)のベタ印字の印字サンプルについて、上記試験A4と同様の試験を行い、以下の基準でその結果を評価した。

◎：レッド、グリーン、およびブルーの色差 $\Delta E^* a b$ がいずれも20以下である

○：レッド、グリーン、およびブルーの色差 $\Delta E^* a b$ がいずれも20を越え30以下である

×：レッド、グリーン、およびブルーの色差 $\Delta E^* a b$ が1色でも30を越える

試験C4：専用紙および専用フィルムのにじみ

記録紙(1)および(2)に、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルー、およびブラックのベタ印字(塗りつぶし印字)の内側に白抜き文字を有するパターンを印刷した。ここで、レッドはイエローインクとマゼンタインクとを重ね打ちし、グリーンはイエローインクとシアンインクとを重ね打ちし、ブルーはマゼンタインクとシアンインクとを重ね打ちして形成した。また、マゼンタインク、シアンインク、およびイエローインクを重ねてブラックとした。得られた印刷物を、40℃、90%RHの環境に2時間放置した。その後、白抜き文字の変化を次の基準で判断した。

◎：レッド、グリーン、ブルー、およびブラックのいずれかの色の白抜け文字においてもにじみがなく、印刷パターンのエッジがシャープである。

○：レッド、グリーン、ブルー、およびブラックのいずれかの色の白抜け文字においてわずかににじみがあり、印刷パターンのエッジが不鮮明である。

×：レッド、グリーン、ブルー、およびブラックのいずれかの色の白抜け文字においてにじみがひどく、白抜け部分が着色されてしまっている。

試験C5：ブラックの再現性

イエローインクとシアンインクとマゼンタインクを重ね打ちして、ブラックのベタ印字（塗りつぶし印字）を行った。印字順はシアン、マゼンタ、イエローインクの順で行った。

ブラックの再現性は得られたベタ印字の印字画像（3×3 cm）について、上記試験A1と同様にして、色差表示法の a^*b^* 表色系を測定した。その測定値と上記ISO 2845-1975の色調基準値を基準として、下記式（ii）から彩度差を求めた。

$$\Delta C^*ab = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{--- (ii)}$$

記録紙（1）～（5）の彩度差 ΔC^*ab の平均値を求め、その値を以下の基準で評価した。

ΔC^*ab が

10以下であり、紙の上で色の分離が無い：◎

10を越えるが、紙の上で色の分離が無い：○

10を越え、更に紙の上で色の分離がある：×

上記試験の評価結果は次の第7表に示される通りであった。

第 7 表

	試験C 1	試験C 2	試験C 3	試験C 4	試験C 5
実施例C 1	◎	○	◎	◎	◎
実施例C 2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例C 3	◎	○	○	◎	◎
実施例C 4	◎	○	◎	◎	◎
実施例C 5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例C 6	◎	○	○	◎	◎
実施例C 7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例C 8	◎	○	◎	◎	◎
実施例C 9	◎	◎	◎	◎	◎
実施例C 10	◎	○	◎	◎	◎
実施例C 11	◎	◎	◎	◎	◎
実施例C 12	◎	◎	◎	◎	◎

実施例D

次の第8表に記載のイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物を調製した。

表中、数値は重量％を表し、組成の残量はイオン交換水である。

第 8 表

イ ン ク 組 成		実施例D1		実施例D2		実施例D3	
イエロー 染料	Y-1	1.2				0.8	
	Y-2			1.0			
	Y-4	0.7				1.2	
	Y-5			1.0			
マゼンタ 染料	M-4		2.3				
	M-5					2.8	
	M-6			2.3			
シアン 染料	C-1			6.0			
	C-2				4.5		
	C-3						
	C. I. ダイレクトブルー-199						3.5
ジエチレングリコール グリセリン 2-ピロリドン 尿 素	ジエチレングリコール	25	25	25		5	5
	グリセリン				10	10	10
	2-ピロリドン				5	5	
	尿 素						8
ジエチレングリコールモノブチルエーテル トリエチレングリコールモノブチルエーテル サ-フィノールTG サ-フィノール465 エタノール 2-プロパノール 防カビ剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10		10	10
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル				12	12	
	サ-フィノールTG	0.8	0.8	0.8			
	サ-フィノール465				1	1	0.5
		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

第 8 表 (つづき)

イ ン ク 組 成		実施例D4		実施例D5		実施例D6	
イエロー 染料	Y-1					1.0	
	Y-2	1.0					
	Y-4	1.0		1.2			
	Y-5			0.8		1.2	
マゼンタ 染料	M-4			3.0			
	M-5		3.5			2.8	
	M-6						
シアン 染料	C-1		1.5				
	C-2				1.0		
	C-3						
	C. I. ダイレクトブルー199		3.0		3.0		3.5
ジエチレングリコール グリセリン 2-ピロリドン 尿 素	ジエチレングリコール	23	27	20			
	グリセリン			6	5	3.5	12
	2-ピロリドン			5	5	5	10
	尿 素						10
ジエチレングリコールモノブチルエーテル トリエチレングリコールモノブチルエーテル	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	15	15	15			
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル			8	8	8	
	サーフィノールTG	0.3	0.3	0.3			
	サーフィノール465				1	1	0.7
エタノール 2-プロパノール	エタノール			4	4	4	
	2-プロパノール					6	6
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

第 8 表 (つづき)

イ ン ク 組 成		実施例D7		実施例D8		実施例D9	
イエロー	Y-1	0.8		1.5			
	Y-2			0.5		0.5	
	Y-4	1.2					
	Y-5					2.0	
染料	M-6						1.5
	M-7	2.5		2.8			
	M-8					0.8	
シア	C-1		6.0				
	C-2				2		
	C-3						2.5
	C. 1. ダイレクトブル-199				1.5		
イエチレングリコール	20	20	28				
	グリセリン			15	15	13	12
	2-ピロリドン			5	5	5	
	尿 素						10
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	15	15	15				
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル						
サーフィノールTG							
	サーフィノール465			1.8	1.8	1.8	0.1
エタノール				4	4	4	
	2-プロパノール						6
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

第 8 表 (つづき)

イ ン ク 組 成		実施例D10		実施例D11		実施例D12	
イエロー 染料	Y-1	0.8			1.3		
	Y-3				0.5		
	Y-4				1.4		
	Y-6	1.0					
マゼンタ 染料	M-3		2.3				
	M-4					1.5	
	M-6			1.8		0.8	
シア 染料	C-1			6.0			
	C-2				2		
	C-3					1.0	
	C. I. ダイレクトブルー199				1.0	2.5	
ジエチレングリコール グリセリン 2-ピロリドン 尿 素	ジエチレングリコール	20	20	28		10	10
	グリセリン				15	15	13
	2-ピロリドン				5	5	5
	尿 素						
ジエチレングリコールモノブチルエーテル トリエチレングリコールモノブチルエーテル	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10		3	3
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル				7	7	7
サ-フィノールTG サ-フィノール465	サ-フィノールTG	1.5	1.5	1.5			
	サ-フィノール465				1.8	1.8	1.8
エタノール 2-プロパノール	エタノール						
	2-プロパノール						
防カビ剤		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
						6	6
						0.3	0.3
						0.3	0.3

印字評価試験

上記インク組成物を用いて、以下の印字評価試験を行った。なお、以下の印字評価試験は、上記試験Aで用いた装置および記録用紙を用いて行った。

試験D 1 : 色調再現性

上記試験C 1と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験D 2 : ブラックの再現性

上記試験C 5と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験D 3 : 耐水性 (その1)

試験D 1において得られた記録紙(1)および(4)のベタ印字の印字サンプルについて、試験A 2と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験D 4 : 耐水性 (その2) 専用紙および専用フィルムのにじみ

評価試験C 4と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

試験D 5 : 耐光性

試験D 1およびD 2で得られた記録紙(1)および(4)のベタ印字の印字サンプルについて、上記試験A 4と同様の試験を行い、同様の基準でその結果を評価した。

上記試験の評価結果は次の第9表に示される通りであった。

第 9 表

	試験D 1	試験D 2	試験D 3	試験D 4	試験D 5
実施例D 1	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例D 3	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 4	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例D 6	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例D 8	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 9	◎	◎	◎	◎	◎
実施例D 10	◎	◎	○	◎	◎
実施例D 11	◎	◎	◎	◎	◎
実施例D 12	◎	◎	◎	◎	◎

実施例E

下記の組成のブラックインク組成物1～4を調製した。

ブラックインクNo. 1

染料 (I-6)	1. 5重量%
染料 (I-14)	1. 5重量%
染料 (VII-2)	3重量%
染料 (II-3)	1. 5重量%
ジエチレングリコール	5重量%
ポリエチレングリコール#200	5重量%

1, 5-ペンタンジオール	5重量%
2-ピロリドン	5重量%
プロピレングリコールモノブチルエーテル	10重量%
オルフィンSTG	0.8重量%
トリエタノールアミン	0.5重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
プロキセルXL-2	0.3重量%
水	残量

ブラックインクNo. 2

染料(I-19)	3.6重量%
染料(VII-2)	2.4重量%
染料(II-1)	1.2重量%
グリセリン	5重量%
2-ピロリドン	5重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10重量%
オルフィンSTG	1重量%
トリエタノールアミン	0.8重量%
水酸化カリウム	0.1重量%
プロキセルXL-2	0.3重量%
水	残量

下記の第10表に示されるカラーインク組成物およびブラックインク組成物の組み合わせ実施例E1～34を用いて以下の印字試験を行った。

第10表

カラーインクセット		ブラックインクNo.
実施例E 1	実施例C 1	1
実施例E 2	実施例C 2	1
実施例E 3	実施例C 3	1
実施例E 4	実施例C 4	2
実施例E 5	実施例C 6	2
実施例E 6	実施例C 7	2
実施例E 7	実施例C 8	1
実施例E 8	実施例C 9	1
実施例E 9	実施例C 1 1	1
実施例E 1 0	実施例C 1 2	1
実施例E 1 1	実施例D 1	1
実施例E 1 2	実施例D 3	2
実施例E 1 3	実施例D 5	1
実施例E 1 4	実施例D 1 0	2

印字評価試験

試験E 1 : カラーブリード

上記実施例E 1～14のインクセットを、インクジェットプリンターMJ-700V2/Cを用いて、フルカラー印刷を行った。記録紙として、やまゆり（本州製紙株式会社製）、Xerox P（富士Xerox社製）、Conqueror（Conqueror社製）、およびXerox 4024（Xerox社製）を用いた。得られた印刷物のカラーとブラックとの隣接する部分の混色にじみ、すなわちカラーブリードを次の基準で評価した。

◎：いずれの記録紙でもブリードがない

○：いずれかの記録紙でブリードが発生するが、実用上は無視できる

その結果は、次の表に示される通りであった。

第 11 表

	試 験 E 1			
	やまゆり	Xerox P	Conqueror	Xerox 4024
実施例 E 1	○	◎	○	○
実施例 E 2	○	◎	○	○
実施例 E 3	○	◎	○	○
実施例 E 4	○	◎	○	○
実施例 E 5	○	◎	○	○
実施例 E 6	○	◎	○	○
実施例 E 7	○	◎	○	○
実施例 E 8	○	◎	○	○
実施例 E 9	○	◎	○	○
実施例 E 10	○	◎	○	○
実施例 E 11	○	◎	○	○
実施例 E 12	○	◎	○	○
実施例 E 13	○	◎	○	○
実施例 E 14	○	◎	○	○

試験 E 2 : 印字濃度

試験 E 1 で得られた印刷物のブラック印字部分および各色のカラー印字部分の OD 値をマクベス濃度計を用いて測定した。その結果、ブラック印字部分の OD 値は 1.2 以上であり、また各色のカラー印字部分の OD 値はいずれも 1.0 以上であり、さらにブラック印字部分の OD 値と、各色のカラー印字部分の OD 値との差はいずれも 0.2 以内であった。

試験 E 3 : 画像品質

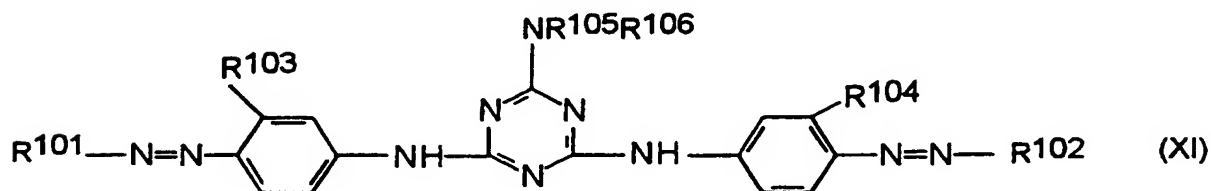
試験 E 1 で得られた印刷物を、10 人のパネラーが目視により観察し、その評価を行った。その結果、すべてのパネラーがすべての印刷物について、色再現性がよく、鮮やかな印刷物であると評価した。

請 求 の 範 囲

1. イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物を含んでなるインクセットであって、

イエローインク組成物が、染料として、式 (XI) で表される染料および式 (XI I) で表される染料を含んでなるものであり、かつ

マゼンタインク組成物が、染料として、式 (XIII) で表される染料、式 (XIV) で表される染料、C. I. リアクティブレッド147、およびC. I. リアクティブレッド180からなる群から選択される少なくとも一種を含んでなる、インク組成物。



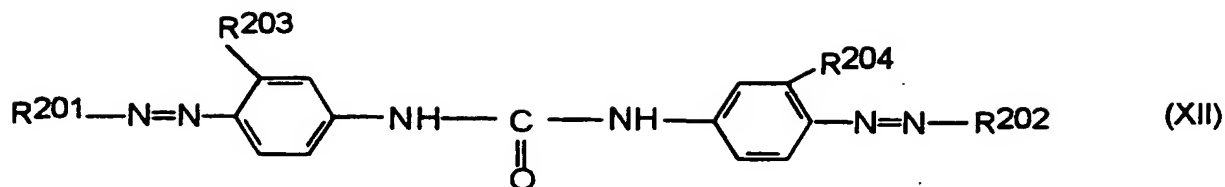
(式中、

R^{101} および R^{102} は、独立してそれぞれ水酸基、 $-SO_3M$ 、および $-COOM$ からなる群から選択される置換基で置換されたフェニルまたはナフチルを表し、

R^{103} および R^{104} は、独立してそれぞれ水素原子、アルキル、またはメトキシを表し、

R^{105} および R^{106} は、独立してそれぞれ水素原子、水酸基、または C_2H_4OH 基を表し、

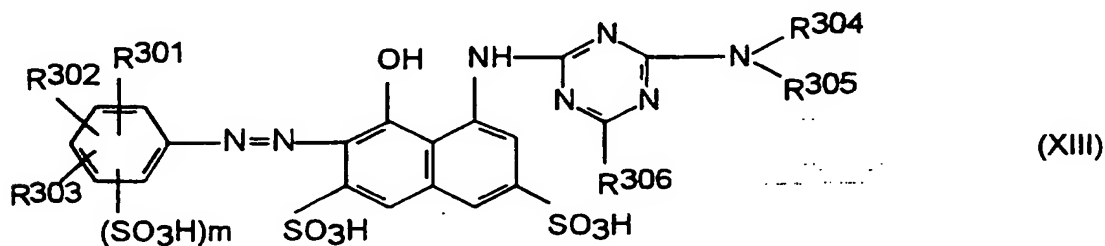
Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)



(式中、

R^{201} または R^{202} は、独立してそれぞれ水酸基、 $-SO_3 M$ 、および $-COOM$ からなる群から選択される置換基で置換されたフェニルまたはナフチルを表し、

R^{203} または R^{204} は、水素原子、アルキル、またはメトキシを表し、
 M はアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)



(式中、

R^{301} 、 R^{302} 、および R^{303} はそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の C_{1-9} アルキル、 C_{1-9} アルコキシ、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル、置換もしくは非置換のカルバモイル、置換もしくは非置換のスルファモイル、置換もしくは非置換のアミノ、ニトロ、基 $-SO_2 R^{307}$ (ここで、 R^{307} はエステル形成基、置換旗は非置換の C_{1-9} アルキル、または置換または非置換の C_{6-15} アリールを表す)、基 $-COOM$ (ここで、 M は水素原子、またはアルカリ金属、

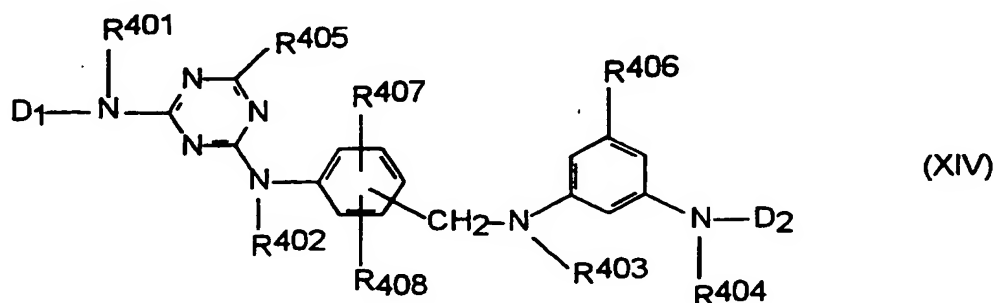
アンモニア、もしくはアミン類由来のカチオン種を表す)、または基- COR^{308}

⁸ (ここで、 R^{308} はエステル形成基を表す) を表し、

m は 0、1、または 2 を表し、

R^{304} および R^{305} はそれぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の C_{1-18} アルキル、置換もしくは非置換の C_{2-18} アルケニル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキル、置換もしくは非置換のアリサイクリック基、または置換もしくは非置換のヘテロサイクリック基を表し、

R^{306} は基- $\text{NR}^{309}\text{R}^{310}$ (ここで、 R^{309} および R^{310} は、独立してそれぞれ水素原子、置換または非置換の C_{1-18} アルキルまたは置換または非置換のアリールを表す) または基- OR^{311} (ここで、 R^{311} は R^{304} と同義である) を表す)



(式中、

D^1 および D^2 は、独立してそれぞれアゾ系の発色団を表し、

R^{401} 、 R^{402} 、 R^{403} 、および R^{404} はそれぞれ独立して水素原子、または置換または非置換のアルキルを表し、

R^{405} および R^{406} は、独立してそれぞれ水酸基またはアミノ基を表し、

R^{407} および R^{408} は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、ニトロ、カルボキシル、またはスルホン基を表し、

Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表す)

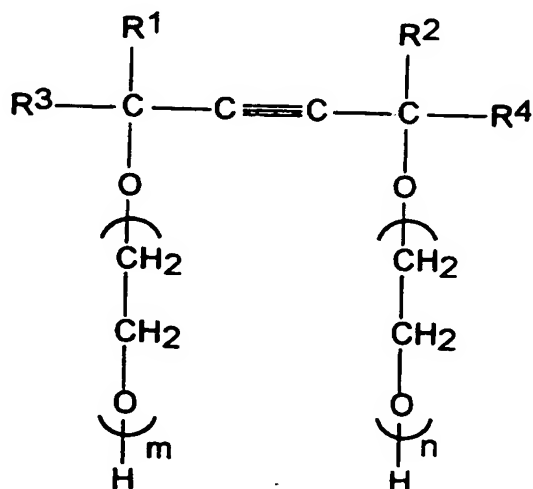
2. イエローインク組成物が、前記染料を0.3～2.0重量%含んでなるものである、請求項1記載のインクセット。

3. シアンインク組成物が、前記染料を0.3～4.0重量%含んでなるものである、請求項1または2に記載のインクセット。

4. イエローインク組成物およびシアンインク組成物が、尿素、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンからなる群から選択される少なくとも1種類の固形溶剤を含んでなるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクセット。

5. イエローインク組成物およびシアンインク組成物が、水溶性有機溶剤を15～35重量%含んでなるものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクセット。

6. イエローインク組成物およびシアンインク組成物が、多価アルコール低級アルキルエーテル5～15重量%と、下記の式で表されるアセチレングリコール0.3～1.8重量%とをさらに含んでなるものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、独立してそれぞれ C_{1-6} アルキルを表し、 $n+m$ は0から30を表す。)

7. 下記(a)～(c)の少なくとも二種の成分を含有し、20℃でのインクのpHが8.5～11に調整されてなる、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

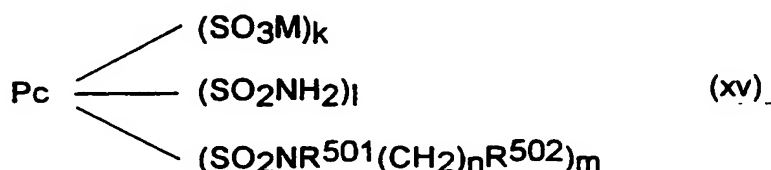
(a) 沸点が-40℃～90℃のアミン類

(b) 沸点が90℃以上のアミン類

(c) 無機塩機

8. シアンインク組成物がフタロシアニン系染料またはC. I. Direct Blue 199を着色剤として含有して成るものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクセット。

9. シアンインク組成物が、着色剤として下記の式(XV)で表される染料を含んでなるインク組成物である、請求項8記載のインクセット。



(式中、

Pc は、中心原子として、 Cu 、 Fe 、 Co 、または Ni のいずれかを配位したフタロシアニン基を表し、

R^{501} は水素原子、または置換または非置換のアルキルを表し、

R^{502} は、水酸基、 COOH 、置換フェニル、または $\text{NR}^{503}\text{R}^{504}$ を表し、ここで、 R^{503} は水素原子または置換アルキルを表し、 R^{504} は置換アルキルま

たは置換フェニルを表し、

Mはアルカリ金属、アンモニウム、または有機アミン類を表し、

kおよびlは独立してそれぞれ0～1であり、

mは1～4であるが、

但し $2 \leq k + l + m \leq 4$ であり、

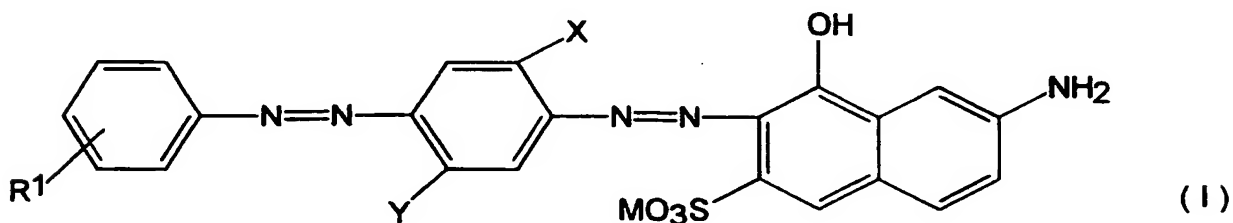
nは0～15の整数であるが、但し R^{502} が水酸基を表す場合、nは5～15の整数を示す。)

10. シアンインク組成物が、前記式(V)で表される染料またはC. I. Direct Blue 199を0.5～6.0重量%含有してなるものである、請求項9に記載のインクセット。

11. ブラックインク組成物として、
第一の染料群と第二の染料群とを少なくとも含んでなるブラックインク組成物であって、

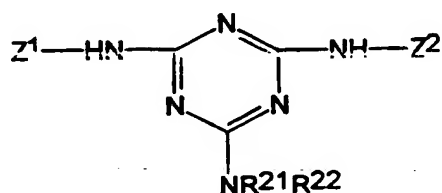
第一の染料群が、下記の式(I)で表される染料であって、 R^1 がアゾ基に対してm-位の $PO(OM)_2$ を表す染料と、 R^1 がアゾ基に対してm-位の $COOM$ を表す染料とを含んでなり、

第二の染料群が、下記の式(II)で表される染料および／または下記の式(III)で表される染料からなるものであるインク組成物を更に含んでなる、請求項1～10記載のインクセット。

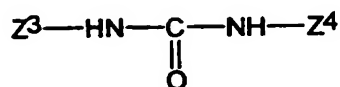


[式中、

R^1 は $-PO(OM)_2$ または $-COOM$ を表し、 X および Y は独立してそれぞれ C_{1-4} アルコキシを表し、 M は水素原子、アルカリ金属、アンモニア、および有機アミン類からなる群から選択される基の陽イオンを表す。]



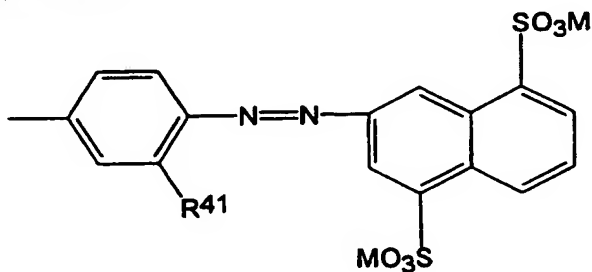
(II)



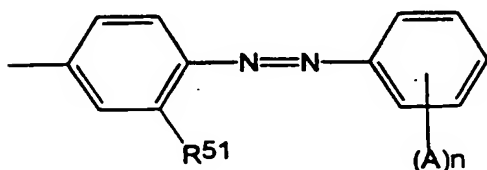
(III)

[式中、

R^{21} および R^{22} は独立してそれぞれ水素原子または $-C_2H_4OH$ を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、および Z^4 は、独立してそれぞれ下記式 (IV) または式 (V) で表される基を表す：



(IV)



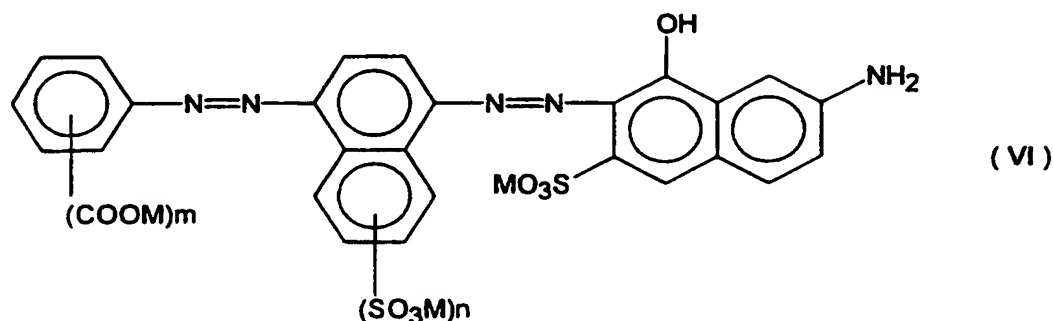
(V)

[式中、

R^{41} および R^{51} は独立してそれぞれ水素原子、 C_{1-4} アルキル、または C_{1-4} アルコキシを表し、 A は $-SO_3$ 、 M または $-COOM$ を表し、 M は上で定義したものと同義であり、 n は1または2である。)]

12. ブラックインク組成物として、

請求項11において定義された式(I)で表される染料であって、 R^1 がアゾ基に対して m -位の $PO(OM)_2$ または $COOM$ を表す染料と、下記の式(VI)で表される染料とを含んでなるインク組成物を更に含んでなる、請求項1~10のいずれか一項に記載のインクセット。



[式中、

M は上で定義したものと同義であり、

m は1または2を表し、

n は0または1を表す。]

13. ブラックインク組成物として、

染料群Aと染料群Bとを少なくとも含んでなるブラックインク組成物であって、染料群Aが、請求項10において定義された式(I)で表される染料と、請求項12において定義された式(VI)で表される染料とを含んでなり、

染料群Bが、請求項11において定義された第二の染料群である、請求項1~10のいずれか一項に記載のインクセット。

14. インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～10のいずれか一項に記載のインクセットを用いる、方法。

15. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～10のいずれか一項に記載のインクセットを用いる、インクジェット記録方法。

16. インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行うカラー記録方法であって、インク組成物として請求項1～10のいずれか一項に記載のインクセットを用いる、方法。

17. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うカラーインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～10のいずれか一項に記載のインクセットを用いる、インクジェット記録方法。

18. 請求項14～27のいずれか一項に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

19. 染料、水溶性有機溶剤、および水を少なくとも含んでなるイエローインク組成物であって、

染料として、請求項1において定義された式(XI)で表される染料および式(XII)で表される染料を含んでなる、インク組成物。

20. それぞれの染料の添加量が0.3～2.0重量%である、請求項19に記載のインク組成物。

21. 染料、水溶性有機溶剤、および水を少なくとも含んでなるマゼンタインク組成物であって、

染料として、請求項1において定義された式(XIII)で表される染料(但し、 R^{305} は、基 OR^{308} を表さない)、式(XIV)で表される染料、C. I. リアクティブレッド147、およびC. I. リアクティブレッド180からなる群か

ら選択される少なくとも一種を含んでなる、インク組成物。

22. 前記染料を0.3～4.0重量%含有してなる、請求項4に記載のインク組成物。

23. 尿素、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールエタンからなる群から選択される少なくとも1種類の固形溶剤を含んでなる、請求項21または22に記載のインク組成物。

24. 水溶性有機溶剤を15～35重量%含んでなる、請求項19～23のいずれか一項に記載のインク組成物。

25. 多価アルコール低級アルキルエーテル5～15重量%と、請求項6で定義された式で表されるアセチレングリコールを0.3～1.8重量%とをさらに含んでなる、請求項19～24のいずれか一項に記載のインク組成物。

26. 下記(a)～(c)の少なくとも二種の成分を含有し、20℃でのインクのpHが8.5～11に調整されてなる、請求項19～24のいずれか一項に記載のインク組成物。

(a) 沸点が-40℃～90℃のアミン類

(b) 沸点が90℃以上のアミン類

(c) 無機塩機

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D11/00, C09B35/34, C09B35/26, C09B29/30, C09B33/10, C09B47/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C09D11/00, C09B35/34, C09B35/26, C09B29/30, C09B33/10, C09B47/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 8-325493, A (Ricoh Co., Ltd.), December 10, 1996 (10. 12. 96), Claim (Family: none)	1, 2, 4-7, 14-20, 24-26
A	JP, 5-78611, A (Canon Inc.), March 30, 1993 (30. 03. 93), Claim & DE, 3517891, A1 & US, 4661158, A & JP, 60-243175, A & JP, 3-6193, B2 & JP, 6-70202, B2	1, 2, 4, 5, 7, 14-20, 24, 26
A	JP, 7-90211, A (Mitsubishi Chemical Corp.), April 4, 1995 (04. 04. 95), Claim & WO, 96/26985, A1	1, 3, 4, 5, 7, 14-18, 21-24, 26
A	JP, 1-190770, A (Ricoh Co., Ltd.), July 31, 1989 (31. 07. 89), Claim & JP, 7-49545, B2	8, 9, 10, 14-18
A	JP, 7-196934, A (Bayer AG.), August 1, 1995 (01. 08. 95), Claim & EP, 649881, A1 & DE, 4335958, A1	8, 9, 10, 14-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 9, 1997 (09. 01. 97)

Date of mailing of the international search report

January 21, 1997 (21. 01. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, 5501710, A	
A	JP, 6-220377, A (Mitsubishi Kasei Corp.), August 9, 1994 (09. 08. 94), Claim (Family: none)	11-13, 14-18
A	JP, 59-133274, A (Fujitsu Ltd.), July 31, 1984 (31. 07. 84), Claim & US, 4577986, A & CA, 1215953, A1	11-13, 14-18
A	JP, 4-226175, A (Hewlett Packard Co.), August 14, 1992 (14. 08. 92), Claim & US, 5062893, A & CA, 2038599, A & EP, 463737, B1 & DE, 69106949, E & SG, 9590977, A	12, 13, 14-18
A	JP, 6-248211, A (Canon Inc.), September 6, 1994 (06. 09. 94), Claim (Family: none)	12, 13, 14-18
A	JP, 6-271802, A (Canon Inc.), September 27, 1994 (27. 09. 94), Claim & EP, 592774, A3 & US, 5395434, A & AU, 9654516, A	6, 25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D11/00 C09B35/34 C09B35/26 C09B29/30
C09B33/10 C09B47/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C09D11/00 C09B35/34 C09B35/26 C09B29/30
C09B33/10 C09B47/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1995年
日本国登録実用新案公報 1994-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 8-325493, A (株式会社リコー) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96) 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 14-20, 24-26
A	JP, 5-78611, A (キャノン株式会社) 30. 3月. 1993 (30. 03. 93) 特許請求の範囲, & DE, 3517891, A1 & US, 4661158, A & JP, 60-243175, A & JP, 3-6193, B2 & JP, 6-70202, B2	1, 2, 4, 5, 7, 14-20, 24, 26
A	JP, 7-90211, A (三菱化学株式会社) 4. 4月. 1995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲, & WO, 96/26985, A1	1, 3, 4, 5, 7, 14-18, 21-24, 26
A	JP, 1-190770, A (株式会社リコー) 31. 7月. 1989 (31. 07. 89) 特許請求の範囲, & JP, 7-49545, B2	8, 9, 10, 14-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 97

国際調査報告の発送日

21.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

印

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き): 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-196934, A (パイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1. 8月. 1995 (01. 08. 95) 特許請求の範囲, &EP, 649881, A1&DE, 4335958, A1&US, 5501710, A	8, 9, 10, 14-18
A	JP, 6-220377, A (三菱化成株式会社) 9. 8月. 1994 (09. 08. 94) 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	11-13, 14-18
A	JP, 59-133274, A (富士通株式会社) 31. 7月. 1984 (31. 07. 84) 特許請求の範囲, &US, 4577986, A&CA, 1215953, A1	11-13, 14-18
A	JP, 4-226175, A (ヒューレット・パツカード・カンパニー) 14. 8月. 1992 (14. 08. 92) 特許請求の範囲, &US, 5062893, A&CA, 2038599, A&EP, 463737, B1&DE, 69106949, E&SG, 9590977, A	12, 13, 14-18
A	JP, 6-248211, A (キヤノン株式会社) 6. 9月. 1994 (06. 09. 94) 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	12, 13, 14-18
A	JP, 6-271802, A (キヤノン株式会社) 27. 9月. 1994 (27. 09. 94) 特許請求の範囲, &EP, 592774, A3&US, 5395434, A&AU, 9654516, A	6, 25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.